

N° d'ordre : 2746

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Mathieu MARCHIVIE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

**Approche structurale du phénomène de transition de spin par diffraction des rayons X
sous contraintes (T, P, hv)**

Soutenue le : 25 novembre 2003

Après avis de :

M.	H. Cailleau, Professeur	Rapporteurs
M.	C. Lecomte, Professeur	

Devant la commission d'examen formée de :

M.	C. Delmas, Directeur de recherche au CNRS, Université Bordeaux I	Président
M.	H. Cailleau, Professeur, Université Rennes I	Rapporteurs
M.	C. Lecomte, Professeur, Université Nancy I	
M.	D. Chasseau, Professeur, Université Bordeaux I	Examineurs
M.	P. Guionneau, Maître de conférence, Université Bordeaux I	
Mme.	J.A.K. Howard, Professeur, University of Durham (UK)	

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dont je remercie le Directeur, le Professeur **Jean Etourneau** pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury qui a évalué ce travail, et particulièrement :

Claude Delmas, qui a accepté de faire partie et de présider ce jury.

Hervé Cailleau et **Claude Lecomte** qui ont accepté de lire ce manuscrit dans les plus profonds détails afin d'établir un rapport précis.

Judith A.K. Howard qui est venue d'outre manche pour écouter ma soutenance et discuter de ce travail entièrement en français.

En plus de la remercier pour cet effort, je tiens également à souligner combien j'ai apprécié de venir effectuer plusieurs expériences au cours de ces trois années au sein de son groupe de recherche à l'université de Durham : l'ensemble de son équipe, et en particulier **Andrès E Goeta**, m'a toujours accueilli chaleureusement.

Ce travail de thèse s'étant plus particulièrement effectué au sein du groupe Sciences moléculaires, je tiens à en remercier tous les membres permanents et non permanents pour la réelle convivialité qui règne dans ce groupe. Il me sera difficile de quitter le groupe sans une réelle nostalgie.

Ainsi, merci à **Jean-Pascal, Georges, Inhar, Chiara, Nathalie, Olivier, Françoise, Corine, Cédric, José, Silvia, Guillaume, Oscar** et tout particulièrement merci à **Jean-François** qui a subi mes premières répétitions de soutenance muni de sa diplomatie maintenant légendaire. Ces remarques et conseils furent toujours d'une grande efficacité.

Je voudrais remercier également **Stéphane Toulain** qui, par sa position stratégique centrale, interagit avec l'ensemble des groupes de l'institut.

Il a toujours obtenu les informations que je cherchais en un temps record et m'a souvent communiqué son humeur joyeuse.

*Bien sûr je tiens à remercier mes directeurs de thèse, **Daniel Chasseau** qui m'a souvent apporté le recul nécessaire sur l'aspect des propriétés structurales et avec qui une réelle relation amicale a pu s'instaurer tout au long de ces trois années.*

*Ma profonde reconnaissance revient à **Philippe Guionneau** qui a suivi ce travail de près toujours avec une grande précision et le plus grand intérêt. J'ai beaucoup appris à son contact et reste admiratif devant sa capacité d'analyse.*

Philippe reste pour moi un modèle et a contribué à confirmer mon choix d'orienter ma carrière vers le métier d'enseignant-chercheur. Je souhaite vivement que le futur permette à Giulia et Maxime de se rencontrer à nouveau.

Pour terminer, je remercie vivement ma famille :

***Mes parents** qui ont su m'apporter le soutien nécessaire lorsque que mon moral était bas, l'expérience de mère dans l'enseignement m'a parfois été d'un grand secours.*

*Bien sûr je dis un grand merci à **Ingrid** qui a dû supporter au quotidien les variations cycliques bien connues de l'état d'esprit d'un doctorant et m'a fait le plus beau cadeau du monde à la fin de ma thèse.*

*Et enfin, je ne saurai terminer sans remercier **Maxime** qui a illuminé par son arrivée cette fin de thèse et qui, bien que nourrisson, a su préserver mon sommeil.*

Ton Papa te remercie pour ça, tes sourires ont toujours réussi à éclairer mon visage lors de mes moments de doute.

Table des matières

Introduction Générale	13
Partie I : Généralités sur la transition de spin : transition de spin et propriétés structurales. ...	21
I.1 - Perturbation extérieure et conversion de spin.....	23
I.1.1 - Transition thermo-induite	24
I.1.1.1 - Champ cristallin et champ de ligands, exemple de l'ion Fe(II)	24
I.1.1.2 - Notion de coopérativité et caractéristiques de transition de spin	27
I.1.1.3 - Aspect thermodynamique.	29
I.1.2 - Transition photo-induite	33
I.1.2.1 - Light-Induced Excited Spin State-Trapping ou effet LIESST	33
I.1.2.2 - Ligand-Driven Light Induced Spin Change ou LD-LISC	36
I.1.2.3 - SOft X-ray Induced Excited Spin-State Trapping ou SOXIESST	38
I.1.3 - Transition de spin induite par application d'un champ magnétique	39
I.1.4 - Transition de spin induite par application d'une pression.....	40
I.2 - Propriétés structurales et conversion de spin.....	43
I.2.1 - Techniques d'analyse structurale.....	43
I.2.1.1 - Diffraction des rayons X.....	43
I.2.1.2 - Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	44
I.2.1.3 - Spectroscopie infrarouge	44
I.2.2 - Distances Métal - Ligand.....	45
I.2.3 - Variation du volume de la maille cristalline	48
I.2.4 - Propriétés structurales et conversion de spin entraînées par des perturbations autres que la température	50
I.2.4.1 - Effet LIESST.....	50
I.2.4.2 - Effet de la pression	51
I.3 - Bilan et objectifs du travail.....	52
I.4 - Références	54

Partie II : Diffraction X sous pression adaptée à un détecteur bidimensionnel de type CCD. .61	
II.1 - Diffraction X sous pression et développements.63	
II.1.1 - Technique actuelle, les difficultés.....66	
II.1.1.1 - Présentation de la cellule haute pression.66	
II.1.1.2 - Mesure de la pression69	
II.1.1.3 - Avantages liés à cette cellule de pression.....71	
II.1.2 - Adaptation à un détecteur bidimensionnel de type CCD, difficultés et solutions73	
II.1.2.1 - Encombrement de la cellule.....74	
II.1.2.2 - Centrage de l'échantillon dans le faisceau de rayons X75	
II.1.2.3 - Difficultés liées au traitement de l'image CCD.76	
II.1.2.4 - Indexation des pics de diffraction et obtention de la maille cristalline.78	
II.1.2.5 - Correction des données après collecte.....79	
II.2 - Exemple d'étude sur un complexe à transition de spin du Manganèse(III)83	
II.2.1 - Transition de spin thermique de [Mn(TRP)]84	
II.2.2 - Structures cristallines des états haut spin et bas spin.85	
II.2.3 - Etude structurale de [Mn(TRP)] sous pression.....89	
II.2.3.1 - Structure cristalline à 0,16 GPa.....89	
II.2.3.2 - Structure cristalline à 1,00 GPa.....89	
II.2.3.3 - Effet de la pression sur le complexe [Mn(TRP)]90	
II.2.3.4 - Facteurs d'agitation thermique.....93	
II.2.3.5 - Conclusion94	
II.3 - Références95	
Partie III : Propriétés structurales et transition de spin thermique dans la famille de complexes [Fe(PM-L) ₂ (NCS) ₂] 101	
III.1 - Etudes antérieures..... 103	
III.1.1 - Propriétés magnétiques 103	
III.1.2 - Propriétés structurales 105	
III.1.3 - Bilan et objectifs..... 108	
III.1.3.1 - Contraction de la maille cristalline. 108	
III.1.3.2 - Environnement de l'atome de fer 108	

III.1.3.3 - Interactions intermoléculaires.....	109
III.1.3.4 - Objectifs des travaux complémentaires.....	110
III.2 - De nouveaux complexes	111
III.2.1 - [Fe(PM-DiyA) ₂ (NCS) ₂]	111
III.2.1.1 - Synthèse.....	111
III.2.1.2 - Propriétés magnétiques	113
III.2.1.3 - Structure cristalline.	113
III.2.2 - [Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-II.....	117
III.2.2.1 - Synthèse.....	117
III.2.2.2 - Propriétés magnétiques	118
III.2.2.3 - Remarque sur le polymorphisme	119
III.2.2.4 - Propriétés structurales	121
III.2.3 - [Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂].....	128
III.2.3.1 - Synthèse.....	128
III.2.3.2 - Propriétés magnétiques	129
III.2.3.3 - Propriétés structurales	131
III.2.3.4 - Discussions	137
III.3 - Modifications structurales et caractéristiques magnétiques de la transition de spin	141
III.3.1 - Modification des mailles cristallines	142
III.3.2 - Géométrie de l'octaèdre de coordination du fer.....	145
III.3.2.1 - Distances Métal - ligand.....	145
III.3.2.2 - Volume de l'octaèdre.....	151
III.3.2.3 - Distorsion de l'octaèdre	153
III.3.3 - Coopérativité et propriétés structurales.....	165
III.4 - Bilan.....	170
III.5 - Références.....	173
Partie IV : Propriétés structurales de complexes du fer(II) dans un état métastable.....	179
IV.1 - Introduction.....	181
IV.2 - Etat haut spin photo-induit de [Fe(phen) ₂ (NCS) ₂].....	182

IV.2.1 - Rappel des propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$	182
IV.2.1.1 - Propriétés magnétiques et photomagnétiques connues.....	182
IV.2.1.2 - Propriétés photomagnétiques à 30 K.	184
IV.2.2 - Propriétés structurales de l'état haut spin photo-induit	187
IV.2.2.1 - Dispositif expérimental	188
IV.2.2.2 - Description des structures obtenues.....	189
IV.2.2.3 - Modifications structurales dues à la transition de spin photo-induite.	192
IV.2.3 - Etude complémentaire sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	196
IV.2.4 - Conclusions	198
IV.3 - Etat haut spin figé par effet de trempe.....	199
IV.3.1 - Propriétés structurales de l'état haut spin de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ à 30 K obtenu par effet de trempe.	199
IV.3.1.1 - Distorsion de l'octaèdre FeN_6	201
IV.3.1.2 - Analyse des paramètres de maille.....	202
IV.3.1.3 - Température limite de l'effet de trempe.....	203
IV.3.2 - Autres complexes étudiés	206
IV.3.3 - Conclusions	208
IV.4 - Références.....	210
Conclusion Générale	215
Annexe 1 : Liste des publications issues de ce travail.....	225
Annexe 2 : Coordonnées atomiques.	226
Annexe 3 : Dépôt de la couche témoin de pression et mise en place du cristal dans la cellule haute pression.....	241
Annexe 4 : Utilisation des programmes JAVA.....	245
Annexe 5 : Diagrammes de poudre	253
Annexe 6 : Lexique chimique	258

Abréviations utilisées

- A** : N-2-(pyridylméthylène)aniline
- abpt** : 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole
- AzA** : 4-(phénylazo)aniline
- BiA** : 4-aminobiphényle
- bpe** : bispyridyléthylène
- bpp** : 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine
- bpy** : 4,4'-bipyridine
- bpym** : 2,2'-bipyrimidine.
- bt** : 2,2'-bi-2-thiazoline
- btr** : 4,4'-bis-1,2,4-triazole
- btz** : 2,2'-bi-4,5-dihydrothiazine
- CCD** : Charge Coupled Device
- CSD** : Cambridge Structural Data base
- DiyA** : 4-(phénylbutadiyne)aniline
- dmp** : diméthyl-1,10-phenanthroline
- dpea** : (2-Aminoéthyl)bis(2-pyridylméthyl)amine
- dpp** : dipyrido[3,2-*a*:2'3'-*c*]phénazine
- dppa** : (3-Aminopropyl)bis(2-pyridylméthyl)amine
- dpq** : 2,3-bis-(2'-pyridyl)-quinoxaline
- EXAFS** : Extended X-ray Absorption Fine Structure
- Hpt** : 3-(pyrid-2-yl)-1,2,4-triazole
- hyetrz** : 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole
- hyptrz** : 4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole
- LD-LISC** : Ligand-Driven Light-Induced Spin Change

LIESST : Light-Induced Excited Spin-State Trapping

MEBYNOL : 2-méthyl-3-butyn-2-ol

mtz : méthyltétrazole

paptH : 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole

PdAdH : 2,6-pyridindialdihydrazone

PEA : 4-(phényléthynyl)aniline

phen : 1,10-phénanthroline

phy : 1,10-phénanthroline-2-carbaldéhydephénylhydrazone

PM : N-2-pyridylméthylène

ptz : 1-propyltétrazole

py : pyridine

pz : pyrazine

SOXIESST : SOft X-ray Induced Excited Spin State Trapping

SOXPC : SOft X-ray PhotoChemistry

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

stpy : 4-styrylpyridine

tap : 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

TeA : 4-aminoterphényle

ThEA : 4-(thienyléthynyl)aniline

THF : tétrahydrofurane

TIA : n-o-tolyl-2-imidazolaldimine

TIESST : Thermal-Induced Excited Spin-State Trapping

TRP : tris(1-(2-azolyl)-2-azabuten-4-yl)amine

Introduction Générale

Depuis quelques décennies, les capacités et la taille des composants électroniques ne cessent d'évoluer. Par exemple, les nouveaux matériaux utilisés pour le stockage de l'information autorisent la réalisation de dispositifs de plus en plus performants et de taille de plus en plus réduite. La technologie actuelle permet, grâce à la microélectronique moderne, d'atteindre des tailles de l'ordre de quelques dixièmes de micromètre pour les éléments actifs les plus petits. La réduction de la taille des composants électroniques se poursuit encore à l'heure actuelle en divisant ces dimensions par 1,5 tous les dix ans^[1].

Les limitations thermodynamiques entraînées par les tailles sub-micrométriques ont conduit les recherches vers une alternative à la chimie du silicium pour la réalisation de composants électroniques. C'est dans ce contexte que l'électronique moléculaire, définie comme la manipulation de signaux électriques, optiques ou magnétiques à l'aide de dispositifs constitués de molécules^[2], s'est considérablement développée et que se poursuivent, par exemple, les recherches sur le concept de la diode moléculaire proposée dès 1974^[3].

L'électronique moléculaire, cependant, ne concerne pas uniquement les dispositifs ayant des fonctions purement électroniques (diode, transistors, fils moléculaires...) mais aussi des éléments permettant le stockage de l'information. C'est ainsi que les matériaux moléculaires à transition de spin ont révélé un fort potentiel^[4]. En effet, ces composés possèdent deux états magnétiques différents et peuvent basculer d'un état vers l'autre sous l'action d'une perturbation extérieure comme la température, la pression ou l'irradiation lumineuse. Dans le cas des complexes du fer(II), vers lesquels ce travail est plus particulièrement dirigé, les deux états sont constitués d'un état diamagnétique ($S = 0$) et d'un état paramagnétique ($S = 2$). Pour certains composés, le changement d'état de spin est également accompagné d'un changement de couleur qui offre ainsi des potentialités dans les dispositifs d'affichage^[5].

Afin d'être utilisés en électronique moléculaire pour le stockage de l'information, ces matériaux doivent présenter des caractéristiques de transition de spin bien spécifiques, comme par exemple subir une transition très abrupte avec la présence d'une boucle d'hystérésis^[4, 5].

Les caractéristiques de transition de spin peuvent être très différentes d'un composé à l'autre^[6]. Synthétiser de nouvelles molécules tout en maîtrisant les caractéristiques de transition de spin qu'elles présentent constitue donc un des objectifs principaux à atteindre en synthèse moléculaire. En amont de ce travail, l'identification des relations existant entre les molécules et leurs propriétés magnétiques est fondamentale. Depuis quelques années, le rôle des propriétés structurales et en particulier des interactions intermoléculaires dans le réseau cristallin est largement pressenti pour avoir une grande responsabilité dans les différentes caractéristiques de transition de spin de ces complexes moléculaires^[7]. Ainsi, obtenir les structures cristallines de ces matériaux dans les diverses conditions entraînant la conversion de spin (basse température, pression, irradiation lumineuse) est indispensable à la compréhension des relations entre propriétés magnétiques et propriétés structurales.

Ce travail propose un certain nombre de réponses concernant les relations propriétés / structures en s'appuyant principalement sur une même famille de complexes du fer(II) à transition de spin : la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$.

Afin d'approfondir l'étude de la **corrélation entre les propriétés magnétiques et les propriétés structurales, dans les complexes à transition de spin**, ce mémoire s'articule autour de quatre parties.

La première partie rappellera brièvement le concept de transition de spin et la théorie qui y est associée, puis fera le point sur les paramètres structuraux connus pour être fortement influencés par l'état de spin de ces matériaux.

La seconde partie présentera, à travers l'exemple d'un complexe du manganèse(III), l'adaptation de la technique de diffraction de rayon X sous pression à un diffractomètre muni d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. Nous montrerons, grâce à cet exemple, que l'effet de la pression sur les composés à transition de spin est très différent de l'effet de la température.

La troisième partie du mémoire répondra à la problématique principale de ce travail en proposant des relations directes entre les propriétés structurales et les caractéristiques de transition de spin comme la coopérativité de la conversion, les températures de transition et les températures limites T(LIESST) des complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ sélectionnée dans le cadre de cette étude. Une extension des résultats à la série des complexes $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ sera effectuée dans la plupart des cas.

La quatrième partie sera dédiée à l'étude structurale de complexes à transition de spin dans des états métastables comme les états haut spin à basse température obtenus par effet de trempe et par irradiation lumineuse. Une discussion des structures cristallines obtenues, basée sur les connaissances acquises au cours de la partie précédente, sera proposée.

Enfin nous conclurons ce travail en rappelant les principaux résultats obtenus et proposerons quelques perspectives de recherche.

Références

- [1] G. E. Moore, *IEEE Inter. Conv. Record*, **1995**, 44.
- [2] ARAGO 7, *Electronique moléculaire*, **1988**, Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico.
- [3] A. Aviram et M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, n° 2, 277-283.
- [4] O. Kahn et C. Jay Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44-48.
- [5] O. Kahn, J. Kröber et C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 718.
- [6] E. König, G. Ritter et S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 219-234.
- [7] E. König, *Progress Inorg. Chem.*, **1987**, 35, 527.

Partie I :

Généralités sur la transition de spin :

transition de spin et propriétés structurales.

I.1 - Perturbations entraînant une conversion de spin	23
I.1.1 - Transition thermo-induite	24
I.1.2 - Transitions photo-induites	33
I.1.3 - Transition de spin induite par l'application d'un champ magnétique	39
I.1.4 - Transition de spin induite par l'application d'une pression.....	40
I.2 - Propriétés structurales et conversion de spin.....	43
I.2.1 - Techniques d'analyse structurale.....	43
I.2.2 - Distances Métal - Ligand.....	45
I.2.3 - Variation du volume de la maille cristalline	48
I.2.4 - Conversion de spin entraînées par des perturbations différentes.....	50
I.3 - Bilan et objectifs du travail.....	52
I.4 - Références	54

I.1 - Perturbation extérieure et conversion de spin

Le phénomène de transition de spin a été découvert en 1931 lors de l'observation d'un « comportement magnétique anormal » sur des tridithiocarbonates du fer(III)^[1]. Vingt cinq ans plus tard, en 1956, la notion d'équilibre de spin fut évoquée^[2]. En 1959, cette notion d'équilibre de spin est expliquée sur des complexes tétracoordonnés du Nickel(II) par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux triplet et singulet^[3]. Les auteurs de ces travaux prévoient ainsi qu'une conversion de spin peut être induite sous l'effet de la température par peuplement du niveau triplet suivant la statistique de Boltzmann. Cette hypothèse fut vérifiée en 1961 par le suivi du moment magnétique du composé $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$ en fonction de la température^[4].

Ainsi, il est maintenant admis que le phénomène de transition de spin peut s'observer lorsque la force du champ de ligands est comparable à l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d.

Ce phénomène peut intervenir pour un certain nombre d'ions métalliques appartenant à la première série des métaux de transition et plus particulièrement pour les métaux ayant la configuration $3d^4$ à $3d^8$. Le phénomène de transition de spin a été observé, par exemple, dans des complexes de métaux comme le fer(III)^[1, 5], le cobalt(III)^[6], le manganèse(III)^[7], le manganèse(II)^[8], le nickel(II)^[3, 9], le cobalt(II)^[10], le chrome(II)^[11] et le fer(II)^[12, 13]. Ce dernier est probablement le plus étudié à ce jour, tant les propriétés et la diversité des comportements observés sont riches.

Le premier composé à transition de spin du fer(II), $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, découvert en 1964^[14], sert encore de référence dans le domaine des composés à transition de spin tant il a fait l'objet d'études diverses et variées.

I.1.1 - Transition thermo-induite

I.1.1.1 - Champ cristallin et champ de ligands, exemple de l'ion Fe(II)

L'ion Fe(II), lorsqu'il est lié à des ligands pour former un complexe métallique, peut exister sous deux configurations électroniques différentes. Dans son état d'ion libre, cet élément possède la configuration électronique : $[\text{Ar}]3d^64s^0$. Une fois complexé par six ligands, la configuration octaédrique qu'il adopte entraîne la levée de dégénérescence des orbitales d en niveaux de symétrie t_{2g} triplement dégénérés et en niveaux de symétrie e_g doublement dégénérés. Les niveaux t_{2g} correspondent aux trois orbitales ne pointant pas dans la direction des ligands, d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , et sont alors stabilisés. Les niveaux e_g correspondent aux deux orbitales pointant dans la direction des ligands, $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 , et sont de plus haute énergie car déstabilisés. La différence d'énergie qui sépare ces deux nouveaux niveaux correspond à l'éclatement du champ cristallin $\Delta = 10 Dq$, où Dq est défini comme le paramètre de force du champ^[15] : $Dq \propto \frac{\mu}{R^6}$ avec μ le moment dipolaire et R la distance métal – ligand^[16]. L'énergie du champ cristallin dépend alors de la symétrie (ici octaédrique) du métal, ainsi que des ligands impliqués dans le complexe (figure I.1).

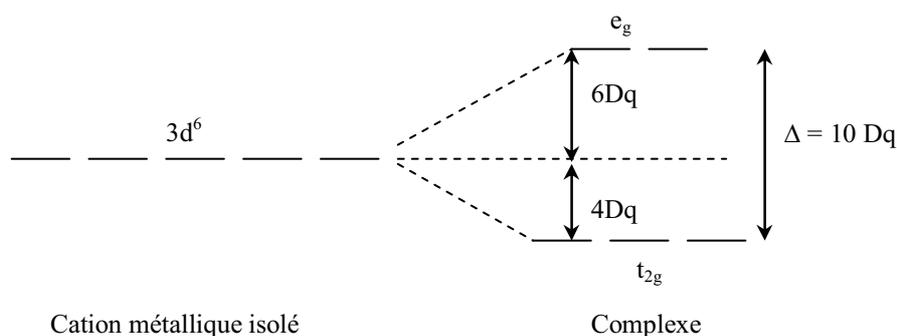


figure I.1. Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales d en présence d'un champ octaédrique créé par six ligands.

Dans le cas de ligands exerçant une faible influence sur les orbitales du métal, l'énergie d'appariement des électrons, Π , est supérieure à l'énergie du champ cristallin, Δ , les six électrons se répartissent alors sur les deux niveaux t_{2g} et e_g en remplissant le maximum d'orbitales, maximisant ainsi le nombre d'électrons non appariés. Le moment total de spin

atteint alors son maximum $S = 2$. Ceci est notamment le cas du composé $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ qui présente un état haut spin sur tout le domaine de température allant de 10 K à la température ambiante. Dans un tel système, l'environnement octaédrique FeO_6 produit un champ cristallin estimé à $10 \text{ Dq} = 10400 \text{ cm}^{-1}$ [17].

A l'inverse, lorsque les ligands influencent grandement les orbitales du métal, l'énergie du champ cristallin Δ est trop forte face à l'énergie d'appariement électronique et les six électrons s'apparient sans respecter la règle de Hund, occupant ainsi au maximum le niveau t_{2g} de plus basse énergie et laissant de cette façon un nombre minimal d'électrons célibataires, le moment total de spin est alors minimum $S = 0$ (figure I.2). Un tel cas de figure se présente par exemple avec le composé $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$, qui reste bas spin sur tout le domaine de température considéré. Le ligand CN crée alors un champ très fort estimé à $10 \text{ Dq} = 33000 \text{ cm}^{-1}$.

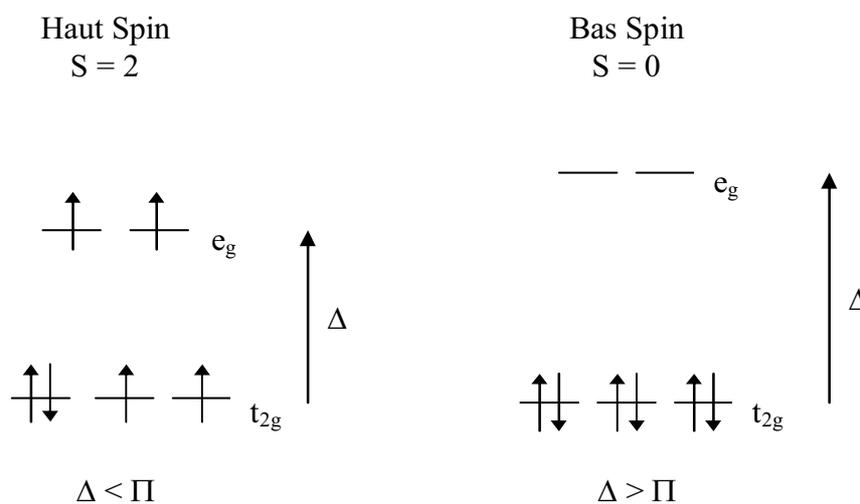


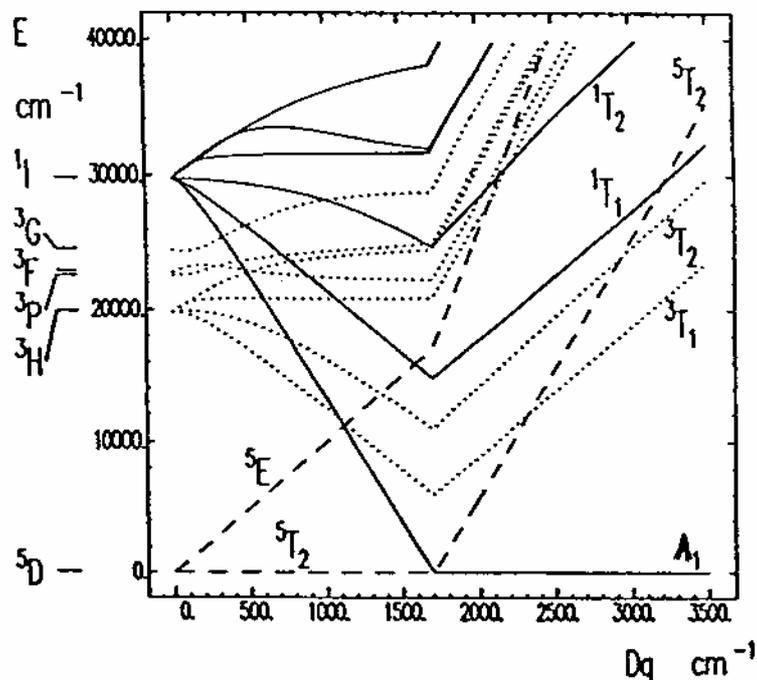
figure I.2. États électroniques de l'ion Fe(II) sous l'influence d'un champ de ligands en symétrie octaédrique.

Ces deux états sont appelés état Haut Spin (HS) ou spin fort pour le premier de symétrie $^5T_{2g}$ et Bas Spin (BS) ou spin faible pour le second de symétrie $^1A_{1g}$. Ainsi en fonction de la valeur du champ de ligand et donc de la nature du complexe, l'ion fer(II) sera dans l'un ou l'autre des deux états de spin. Le tableau I.1 résume les domaines du champ cristallin conduisant à l'un ou l'autre des états de spin.

	HS	HS \leftrightarrow BS	BS
$10 Dq^{HS}(\text{cm}^{-1})$	<11000	~11500 - 12500	-
$10 Dq^{BS}(\text{cm}^{-1})$	-	~19000 - 21000	>21500

 tableau I.1 Valeur du champ cristallin associé à un état haut spin ou bas spin pour l'ion Fe(II) ^[18, 19]

Lorsque les ligands impliqués dans le complexe produisent un champ cristallin intermédiaire, dont la valeur est typiquement proche de l'énergie d'appariement des électrons d , alors les deux états électroniques peuvent coexister. Le système peut passer d'un état vers l'autre sous l'influence d'une contrainte extérieure, telle qu'une variation de température, de pression, l'excitation par une onde électromagnétique ou encore sous l'application d'un champ magnétique intense. La figure I.3 représente le diagramme de Tanabé-Sugano^[20] pour un ion de configuration d^6 en environnement octaédrique. Ce diagramme représente les énergies des termes spectroscopiques correspondant aux niveaux fondamentaux et excités en fonction du champ de ligand.


 figure I.3. Diagramme de Tanabé-Sugano pour un ion d^6 dans une géométrie octaédrique (O_h)^[20].

Il est aisé de voir sur un tel diagramme qu'un état 5T_2 , correspondant à l'état haut spin, est stabilisé par des champs faibles alors qu'un l'état A_1 , correspondant à l'état bas spin, est stabilisé pour des valeurs de champs plus élevées. Selon le diagramme de Tanabé-Sugano, un complexe situé à proximité du point de croisement des états 5T_2 et A_1 , correspondant à des valeurs de champ intermédiaire, peut se trouver dans l'un ou l'autre des deux états de spin. Ainsi, dans cette région, toute perturbation extérieure capable de stabiliser l'un des deux états entraînera une modification d'état de spin.

Le faible domaine d'énergie correspondant à ces valeurs de champ intermédiaires explique la faible proportion des complexes susceptibles de changer d'état de spin par rapport à l'ensemble des complexes de coordination du Fe(II). Par ailleurs, ceci explique également qu'une très faible modification dans la composition des ligands ou de la structure du composé peut engendrer une modification de la valeur du champ cristallin et bouleverser ces propriétés magnétiques.

1.1.1.2 - Notion de coopérativité et caractéristiques de transition de spin

En phase liquide, le phénomène de changement d'état de spin s'effectue toujours selon une statistique de Boltzmann. La transition est en conséquence très graduelle, on parle alors de *conversion de spin*. En phase solide, l'apparition d'interactions intermoléculaires entraîne une série de comportements forts différents. Dans certains cas, le changement d'état de spin ne suit plus une statistique de Boltzmann, on parle alors de transition de spin. La figure I.4 rassemble les cinq grandes classes de transition rapportées jusqu'à présent ; $T_{1/2}$ représente la température à laquelle 50 % des molécules sont dans l'état haut spin et 50 % dans l'état bas spin.

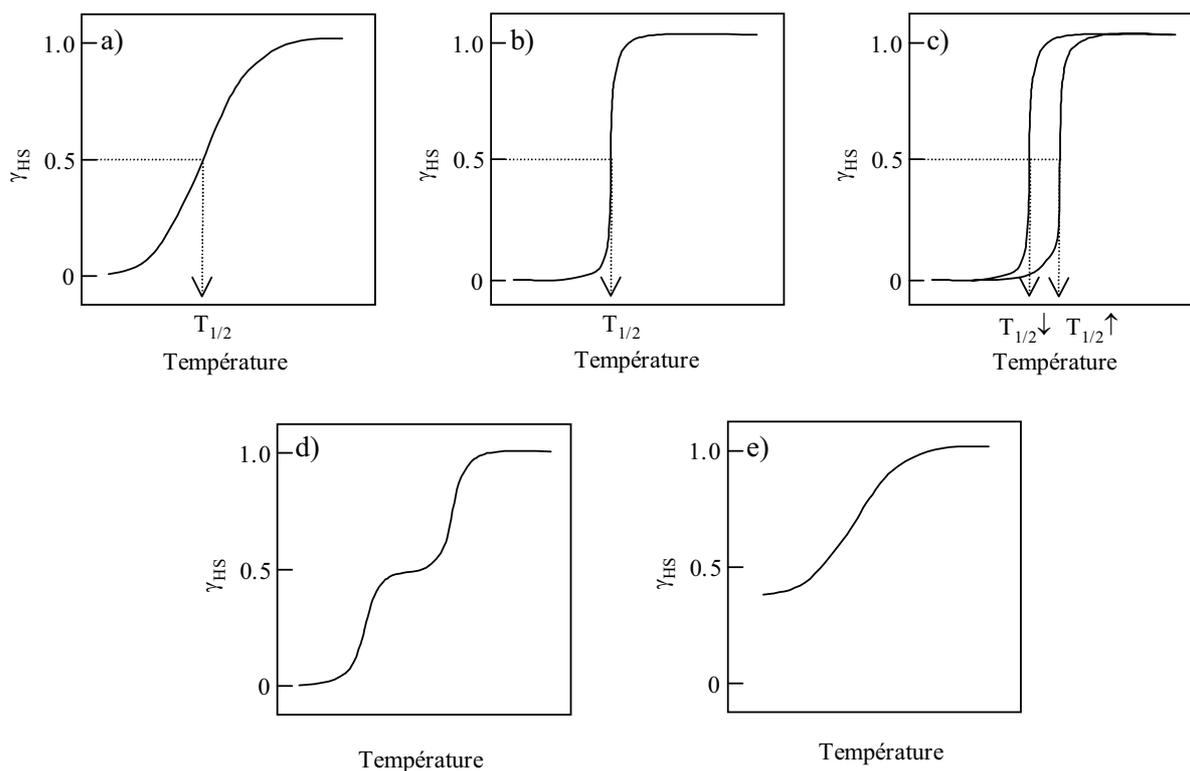


figure I.4. Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température. Graduelle (a), abrupte (b), avec hystérésis (c), en deux étapes (d) et incomplète (e). γ_{HS} = taux de molécules dans l'état haut spin.

Comme nous l'avons préalablement mentionné, il existe une forte corrélation entre le comportement observé et la force des interactions intermoléculaires^[21]. Une transition de spin graduelle correspond à des systèmes possédant de très faibles interactions ou à des systèmes fortement dilués (anions, métal, ligand). Chaque centre fer(II) subit alors le phénomène de transition de spin indépendamment de son voisin (figure I.4a).

A l'inverse, une transition de spin abrupte (figure I.4b) est la signature d'un système beaucoup plus coopératif possédant des interactions très fortes. Chaque centre métallique est fortement associé aux autres et subit l'influence de la modification d'état de spin de ces voisins.

Le troisième type de comportement correspond à la présence d'une hystérésis thermique (figure I.4c). Ce type de comportement a été décrit initialement pour le composé $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen)}_2(\text{NCS})_2]$ ^[22]. L'hystérésis thermique confère au matériau un intérêt industriel considérable, par exemple, dans le stockage de l'information. La présence d'une boucle d'hystérésis peut être associée à un changement de phase cristallographique ou à la présence d'interactions très fortes à longue portée au sein du matériau. Dans ce dernier cas le matériau est dit fortement coopératif.

La quatrième catégorie correspond à une transition de spin en plusieurs étapes. L'apparition de plateaux peut être attribuée, par exemple, à la présence de sites de coordination différents^[23].

La dernière classe correspond aux transitions incomplètes. Ce comportement peut être interprété en terme de cinétique de transition. A basse température, les cinétiques de transition HS → BS, seraient suffisamment lentes pour autoriser un phénomène de "spin freezing", c'est-à-dire de blocage de l'état haut spin par un pseudo effet de trempe^[24]. Dans ce cas, la transition de spin complète peut être parfois induite par l'application d'une pression^[25]. Une transition de spin incomplète peut également survenir lorsque le système considéré possède deux centres métalliques non équivalents. Dans ce dernier cas il arrive que seul l'un des deux centres subisse la transition de spin.

L'ensemble de ces cinq comportements a été observé dans les composés du fer(II). Le comportement adopté par un complexe donné semble dépendre de la force et de la nature des interactions qui existent entre les molécules de chaque complexe. De ce fait, il est évident que les propriétés structurales de ces matériaux exercent une influence majeure sur les caractéristiques de transition de spin. La détermination et l'analyse des propriétés structurales de ces complexes deviennent donc une étape indispensable à la compréhension de ce phénomène.

1.1.1.3 - Aspect thermodynamique.

Le changement d'état de spin peut être décrit de façon classique en thermodynamique par un équilibre physique entre deux espèces, bas spin et haut spin. La transition de spin est donc régie par la variation d'enthalpie libre ΔG du système.

$$\Delta G_{BS \rightarrow HS} = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T \Delta S \quad (I.1)$$

La variation d'enthalpie ΔH peut être, en première approximation, directement liée à sa seule contribution électronique, ΔH_{el} estimée à 1000 cm^{-1} soit environ 12000 J.mol^{-1} ^[13, 19]. La variation d'entropie, ΔS a été estimée à des valeurs comprises entre 48 et $90 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ^[26]. Cette variation d'entropie se décompose en deux contributions, une contribution électronique et une contribution vibrationnelle. Cette dernière représentant 70 % de la variation d'entropie totale, ΔS est principalement gouvernée par des phénomènes vibrationnels^[27, 28]. Ainsi,

comme la sphère de coordination du métal dans l'état bas spin est toujours plus régulière que dans l'état haut spin, la transition BS \rightarrow HS sera toujours accompagnée d'une augmentation de l'entropie du système. A basse température, le terme entropique devient faible face à la variation d'enthalpie car $\Delta H > T\Delta S$. L'état bas spin est alors stabilisé ($\Delta G_{BS \rightarrow HS} > 0$). A l'inverse, à haute température le terme entropique devient important face à l'enthalpie du système car $\Delta H < T\Delta S$. L'état haut spin, cette fois, se trouve stabilisé ($\Delta G_{BS \rightarrow HS} < 0$). Ainsi, selon les valeurs de T, on a :

$$\bullet \quad T > T_{1/2} : T\Delta S > \Delta H, \Delta G_{BS \rightarrow HS} < 0 \Rightarrow \text{HS stable}$$

$$\bullet \quad T = T_{1/2} : T\Delta S = \Delta H, \Delta G_{BS \rightarrow HS} = 0 \Rightarrow \text{HS et BS en mêmes proportions}$$

$$\bullet \quad T < T_{1/2} : T\Delta S < \Delta H, \Delta G_{BS \rightarrow HS} > 0 \Rightarrow \text{BS stable}$$

Afin de représenter théoriquement le phénomène de transition de spin divers modèles ont été introduits. Parmi ceux-ci, le modèle macroscopique de Slichter et Drickamer^[29] permet d'expliquer l'ensemble des divers comportements rencontrés en phase solide. Ce modèle est basé sur une répartition aléatoire des états haut spin et bas spin dans un solide. Il utilise une constante appelée Γ qui représente les interactions intermoléculaires et le terme S_{mix} qui représente l'entropie de mélange HS \rightarrow BS. La valeur de S_{mix} est obtenue grâce aux résultats de la mécanique statistique et est donnée par l'équation (I.2), avec $R = \mathcal{N} \cdot k_B$

$$S_{\text{mix}} = -R \left[\gamma_{BS} \ln(\gamma_{BS}) + \gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS}) \right] \quad (\text{I.2})$$

L'expression de l'enthalpie libre devient alors :

$$G = \gamma_{BS} G_{BS} + \gamma_{HS} G_{HS} - TS_{\text{mix}} + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) \quad (\text{I.3})$$

Si G_{BS} est pris comme origine des énergies, l'équation (I.1), conduit à l'expression (I.4) :

$$G = \gamma_{HS} \Delta H + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) - RT \left[(1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS}) + \gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS}) + \gamma_{HS} \frac{\Delta S}{R} \right] \quad (\text{I.4})$$

La condition d'équilibre du système est alors donnée par la résolution de l'équation $\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right)_{T,P} = 0$. La fraction haut spin du système peut ainsi s'exprimer en fonction de la température. Dans le cas limite où les interactions intermoléculaires sont considérées comme nulles, le terme Γ disparaît et la résolution de l'équation précédente donne le résultat suivant :

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right)\right]} \quad (I.5)$$

Le terme $T_{1/2}$ correspond à la température où la forme haut spin est équiprobable face à la forme bas spin. Il est introduit en posant : $\Delta G_{1/2} = \Delta H - T_{1/2}\Delta S = 0$ soit $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{1/2}}$.

Cette équation correspond aux milieux peu coopératifs ou dilués comme, par exemple, les transitions en phase liquide. La figure I.5 présente la courbe obtenue dans de telles conditions, c'est-à-dire pour un système à conversion de spin sans interactions intermoléculaires.

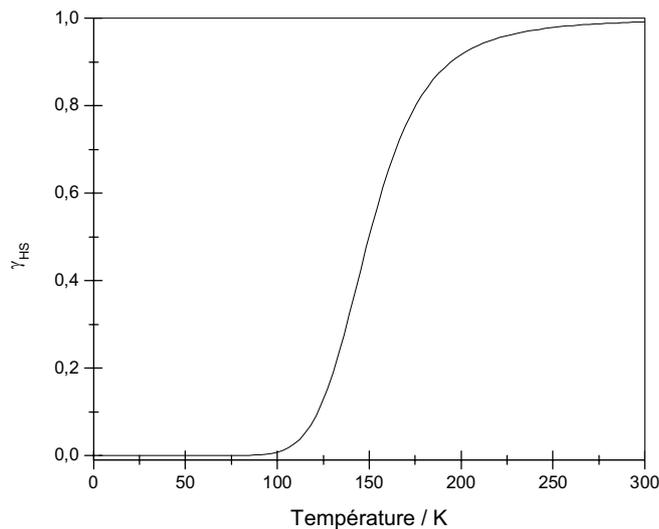


figure I.5. Variation théorique de la fraction haut spin γ_{HS} en fonction de la température pour un système sans interactions intermoléculaires : $T_{1/2} = 150$ K et $\Delta H = 12$ kJ.mol⁻¹(~1000 cm⁻¹).

Dans le cas où les interactions intermoléculaires sont prises en considération, le terme Γ prend toute son importance et la résolution de l'équation $\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right)_{T,P} = 0$ devient plus compliquée. Il est alors impossible d'exprimer directement la fraction haut spin γ_{HS} en fonction de la température. En revanche, il est possible d'exprimer la température en fonction de γ_{HS} . Il est bien évident que cette équation (I.6) a perdu tout sens physique, toutefois sa représentation permet d'appréhender les comportements attendus dans un système avec interaction.

$$T(\gamma_{HS}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2\gamma_{HS})}{R \ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S} \quad (I.6)$$

La figure I.6 représente l'allure de la courbe obtenue grâce à une telle équation. Suivant la valeur du terme d'interaction intermoléculaire Γ , le comportement du système à transition de spin évolue d'une transition graduelle ($\Gamma < 2RT_{1/2}$), vers un comportement abrupt ($\Gamma = 2RT_{1/2}$), puis avec hystérésis thermique au-delà de $\Gamma > 2RT_{1/2}$, comme l'illustre la figure I.6b.

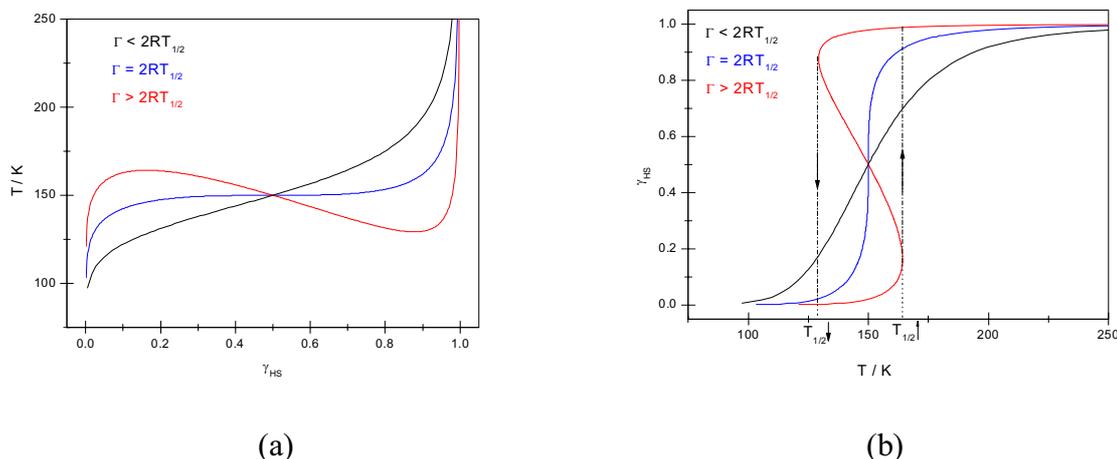


figure I.6. Variation théorique de la température en fonction de la fraction haut spin γ_{HS} (a) pour un système avec interaction intermoléculaires Γ ($\sim 2500 \text{ J.mol}^{-1}$ soit 200 cm^{-1}) : $T_{1/2} = 150 \text{ K}$ et $\Delta H = 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). Les axes x et y peuvent être inversés (b) afin d'obtenir une vision plus réaliste du phénomène.

Au regard de ce modèle, il apparaît clairement que le rôle joué par les interactions intermoléculaires est capital. Le comportement final de la transition de spin en est totalement dépendant. Dans un tel contexte, il est primordial d'étudier méticuleusement les propriétés structurales des complexes à transition de spin afin d'identifier la nature des interactions intermoléculaires. Cette démarche devrait à terme, conduire à une meilleure compréhension du phénomène et peut être à une optimisation des matériaux élaborés. Les prochains chapitres de ce mémoire seront consacrés à l'analyse des interactions inter- et intra-moléculaires au travers d'une étude des propriétés structurales de divers matériaux à transition de spin soumis à différentes contraintes capables d'induire un changement d'état de spin.

Auparavant, nous allons ci-après brièvement présenter les autres perturbations connues à ce jour pour induire une modification de l'état de spin.

I.1.2 - Transition photo-induite

La possibilité d'induire une transition par l'action d'une perturbation optique est d'un intérêt particulier en raison, notamment, des applications potentielles dans le domaine du stockage de l'information et de la commutation moléculaire. A ce jour, deux phénomènes optiques sont clairement identifiés pour induire un changement d'état de spin du Fe(II) ; l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) et l'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change). De façon plus marginale, une troisième possibilité concerne l'effet SOXIESST (SOft X-ray Induced Excited Spin-State Trapping).

I.1.2.1 - Light-Induced Excited Spin State-Trapping ou effet LIESST

En 1984, la possibilité d'obtenir une transition BS \rightarrow HS par effet LIESST a été mise en évidence à 20 K sur le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ^[30]. Les auteurs de ce travail ont montré que le complexe étudié, initialement bas spin, pouvait être changé en un état haut spin métastable par irradiation lumineuse à 514 nm. La durée de vie de cet état métastable à 20 K est supérieure à 10^6 s. La figure I.7 décrit le diagramme proposé pour expliquer le phénomène.

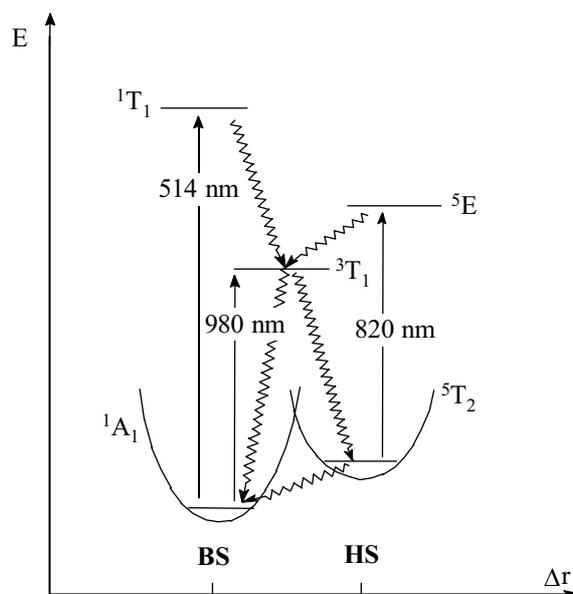


figure I.7. Diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST. Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées symbolisent les processus de relaxation non émissifs^[31].

Le mécanisme fait intervenir deux passages intersystèmes, chacun ayant une variation du moment total de spin $\Delta S = 1$. Après irradiation à 514 nm, l'état excité obtenu 1T_1 relaxe en deux étapes vers l'état haut spin métastable, $^1T_1 \rightarrow ^3T_1$ (ou 3T_2) $\rightarrow ^5T_2$. La réversibilité du processus (*reverse-LIESST*) a été mise en évidence par la suite, le retour vers l'état bas spin s'effectuant dans la bande d'absorption de l'état haut spin ($^5T_2 \rightarrow ^5E$) à 820 nm^[32]. Dans ce dernier cas, le système relaxe vers l'état bas spin par le même type de processus, faisant intervenir deux passages intersystèmes $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$.

La présence du niveau triplet intermédiaire a été confirmée par la possibilité de convertir directement un complexe de l'état bas spin vers l'état haut spin en irradiant l'échantillon à 980 nm.

L'ensemble des passages intersystèmes décrits par ce diagramme a une cinétique rapide. Seule la relaxation directe $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ correspondant à une transition interdite est très lente.

A basse température, le processus de relaxation est gouverné par l'effet tunnel. Les durées de vie sont en conséquence très longues. A plus haute température, le peuplement des niveaux vibrationnels supérieurs entraîne un plus fort recouvrement des fonctions d'ondes des deux puits de potentiel et les processus de relaxation sont accélérés. Ceci correspond au régime dit activé thermiquement. Quel que soit le type de relaxation, le processus est toujours accompagné d'une réorganisation locale de la sphère de coordination qui dépend de l'existence d'interactions à courte ou longue portée^[31].

Dans les années 90, une notion de température limite de photoinscription, notée T(LIESST), a été introduite. L'idée avancée était d'acquérir rapidement l'aptitude d'un complexe à conserver l'information photoinscrite afin de constituer une véritable base de données permettant de dégager des tendances^[33].

Le principe utilisé pour obtenir cette valeur est le même pour chaque complexe étudié. Le composé, introduit dans un magnétomètre à SQUID, est irradié à 10 K jusqu'à obtenir le maximum de photo-conversion. Cette première opération est réalisée à différentes longueurs d'ondes suivant le complexe utilisé et requiert généralement une heure de photoexcitation. A l'issue de cette étape, la température est augmentée à une vitesse constante de $0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. A basse température, la relaxation du système est gouvernée par l'effet tunnel et, par conséquent, la valeur de la fraction haut spin ne varie pratiquement pas. Au delà d'une certaine température, le système possède suffisamment d'énergie pour passer la barrière de potentiel et la relaxation du processus entre alors dans la zone thermiquement activée. Le passage dans cette zone se traduit par la chute brutale du signal magnétique enregistré coïncidant avec la transition HS \rightarrow BS. Le point d'inflexion de la courbe mesurée à cet instant, c'est-à-dire le minimum de sa dérivée, se trouve à la température limite T(LIESST). Cette valeur est considérée, en première approximation, comme la limite au-delà de laquelle l'information photo-inscrite est perdue et ne peut plus être réécrite. La figure I.8 représente schématiquement le protocole utilisé afin de collecter la valeur de T(LIESST).

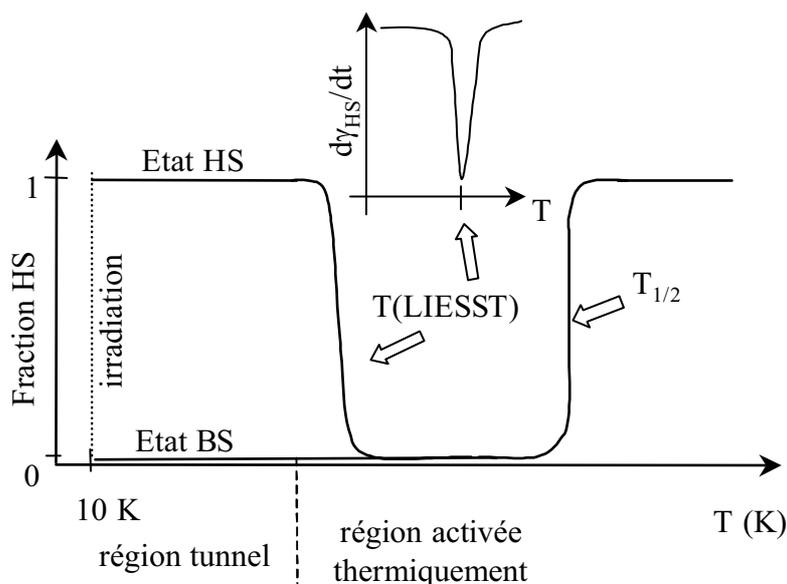


figure I.8. Schéma du protocole expérimental de la mesure du T(LIESST)^[18,33]

Cette notion permet de comparer rapidement l'aptitude d'un complexe à transition de spin à conserver l'information photomagnétique. Elle a notamment permis de révéler des différences considérables au sein même d'une série de complexes appartenant à la même famille^[33, 34].

A ce jour, les valeurs de T(LIESST) restent encore très inférieures à la température requise pour une application industrielle. Un des objectifs du groupe des sciences moléculaires est d'identifier les paramètres clés capables d'influencer la durée de vie de l'état métastable haut spin. L'optimisation de ces facteurs devrait permettre d'obtenir des complexes à T(LIESST) élevés. Pour cela, la compréhension du rôle des propriétés structurales dans la transition de spin photo-induite est un impératif. Nous reprendrons cette idée au cours des chapitres suivants.

1.1.2.2 - Ligand-Driven Light Induced Spin Change ou LD-LISC

Ce phénomène utilise directement l'influence des propriétés structurales sur le champ de ligand et donc sur les caractéristiques de transition de spin. Le principe consiste à utiliser une réaction photochimique comme par exemple l'isomérisation cis - trans présentée par la figure I.9.

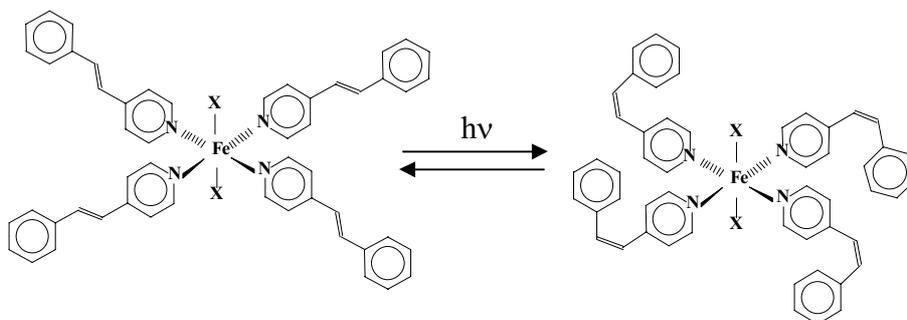


figure I.9. Isomérisation cis / trans du ligand stpy dans le complexe $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{X})_2]$

Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$, l'isomère cis présente des propriétés magnétiques fort différentes de l'isomère trans (figure I.10).

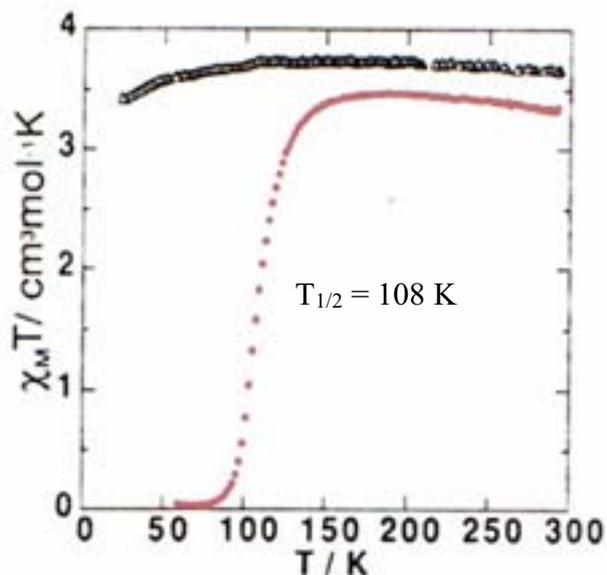


figure I.10. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ (noir) et de $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ (rouge) en fonction de la température^[35].

En effet alors que le premier reste dans l'état haut spin sur l'ensemble du domaine de température 10 - 300 K, le dernier subit une transition de spin autour de 108 K. Ainsi, l'irradiation de ce composé à la longueur d'onde correspondant à la réaction photochimique d'isomérisation permet de modifier le comportement magnétique du produit final. Ce phénomène correspond à l'effet LD-LISC.

La figure I.11 regroupe les quatre cas de figures où un tel phénomène peut se produire entre un composé A et son isomère B. Le premier cas correspond à celui que nous venons de décrire. Dans le deuxième cas, l'un des deux isomères reste dans l'état bas spin sur tout le domaine de température, ceci entraîne une possibilité de commutation moléculaire au-dessus de la température de transition de spin du second isomère. Les deux derniers cas sont équivalents et correspondent chacun à deux isomères présentant des transitions de spin à deux températures différentes. Il apparaît ainsi une zone de bistabilité, comprise entre les deux températures de transition, à l'intérieur de laquelle la commutation moléculaire par la lumière devient possible. Ce phénomène est particulièrement intéressant lorsque les longueurs d'onde de photo-isomérisation sont différentes pour aller d'un isomère A vers un isomère B puis de B vers A.

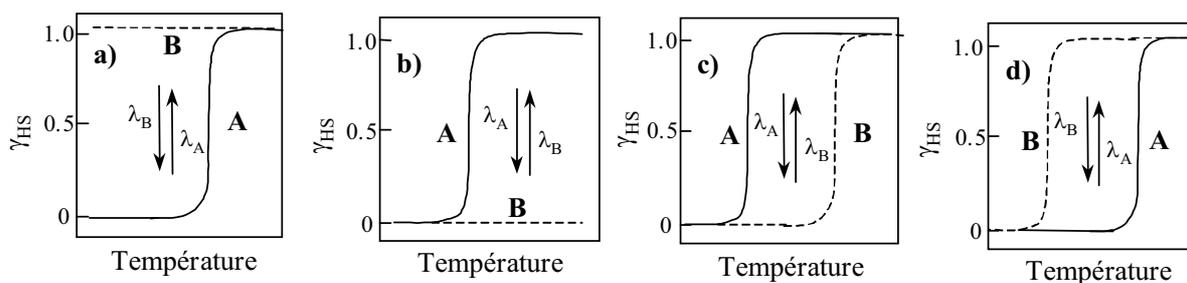


figure I.11. Schéma théorique du LD-LISC. A(—) et B(---) représentent, respectivement, les propriétés magnétiques avant et après perturbation photochimique du ligand^[36].

I.1.2.3 - Soft X-ray Induced Excited Spin-State Trapping ou SOXIESST

En 1997, il a été démontré la possibilité d'induire un changement d'état de spin dans les complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ par irradiation à 45 K dans le domaine spectral 700 - 730 eV (17 à 18 Å), zone de longueurs d'onde appelée rayon X mou (soft X-ray)^[37]. Le processus proposé étant similaire à celui établi pour l'effet LIESST, ce comportement a été appelé par analogie : Soft X-ray Induced Excited Spin State Trapping (SOXIESST).

La mise en évidence d'un tel phénomène s'est effectuée par l'analyse précise des spectres d'absorption X au seuil $L_{2,3}$ du fer. En effet, l'allure des spectres est différente pour l'état bas spin et pour l'état haut spin.

Ainsi, l'irradiation par les rayons X mous et la détection de l'état de spin sont réalisées parallèlement par l'utilisation de la méthode d'absorption X. La similitude des courbes obtenues à 300 K et à 45 K révèle clairement une conversion totale de l'état bas spin vers un état haut spin métastable^[37]. Afin d'obtenir la conversion totale, il est important de noter qu'il est nécessaire de refroidir l'échantillon à 45 K avant de l'irradier. Dans le cas contraire, une fraction bas spin non négligeable subsiste.

Ce dernier comportement est expliqué par la compétition de l'effet SOXIESST avec un effet photochimique appelé SOXPC (*soft X-ray photochemistry*) transformant l'état bas spin de ce complexe en un état bas spin thermiquement irréversible. En effet, l'irradiation prolongée dans cette gamme d'énergie conduit à un état bas spin qui persiste à température ambiante rendant de cette façon la transition de spin impossible. La population totale de l'état haut spin métastable à 45 K lorsque l'échantillon n'a pas été irradié au préalable est donc uniquement rendue possible grâce à la cinétique de l'effet SOXIESST beaucoup plus rapide que celle de l'effet SOXPC.

I.1.3 - Transition de spin induite par application d'un champ magnétique

Il a été montré, dans les années 80, que l'application d'un champ magnétique pouvait influencer les propriétés de transition de spin de certains complexes. Une expérience menée sur le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ a révélé par exemple que la température de transition $T_{1/2}$ diminuait légèrement sous l'application d'un champ magnétique^[38]. Compte tenu de la faible valeur des champs disponibles à l'époque (5-6 Tesla), l'effet restait cependant de très faible amplitude.

Plus récemment, une étude du comportement du composé à transition de spin de référence $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ soumis à l'action d'un champ magnétique intense pulsé a montré la possibilité de modifier l'état de spin de ce complexe sous l'action d'une telle contrainte^[39].

La figure I.12 représente la réponse magnétique de ce composé à la sollicitation du champ magnétique pulsé analysée par mesure de réflectivité. Cette technique appliquée aux matériaux à transition de spin permet de relier directement l'intensité d'une onde réfléchie à la fraction haut spin présente dans le composé. Ce procédé possède l'avantage d'autoriser les expériences résolues en temps, ce qui, dans le cas présent, est indispensable. Le diagramme ainsi obtenu révèle une augmentation de la fraction haut spin après le pulse magnétique.

Le décalage entre le maximum du pulse et le maximum observé de la fraction haut spin souligne clairement les aspects cinétiques du phénomène.

De plus, les réponses différentes observées entre les parties (a) et (b) du diagramme soulignent les comportements distincts de la zone ascendante (a) ou descendante (b) de la boucle d'hystérésis face à ce type de sollicitation.

En effet, le caractère irréversible de la modification de l'état de spin est vérifié uniquement en ce qui concerne la partie ascendante. Dans ce cas précis, l'augmentation de la fraction haut spin se stabilise et continue d'être observée pendant un temps relativement long (15 min). En revanche, la même expérience réalisée sur la branche descendante de la boucle d'hystérésis montre un retour vers l'état initial assez rapide.

Dans la branche ascendante, la quantité de fraction haut spin convertie par le champ pulsé, est dépendante de la dérivée $\left(\frac{\partial n_{HS}}{\partial T}\right)$, c'est-à-dire le caractère plus ou moins abrupt de la transition thermique dans la zone considérée pour l'expérience.

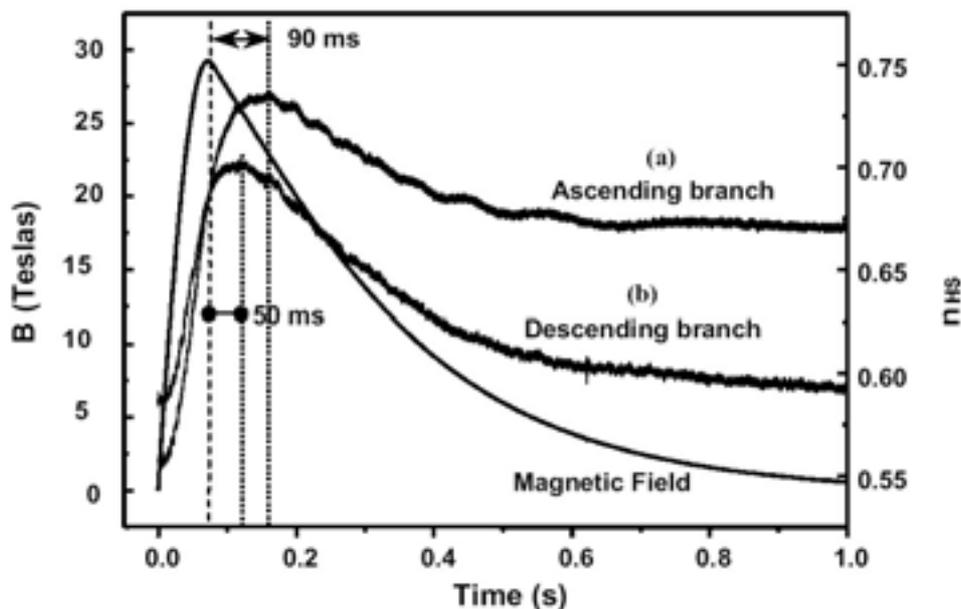


figure I.12. Réponse de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ à la sollicitation par un champ magnétique pulsé, pour des états de spin initiaux pris dans la branche ascendante (a) et descendante (b) de la boucle d'hystérésis thermique^[39].

L'ensemble de ces comportements est attribué à la stabilisation de l'état haut spin sous l'action d'un champ magnétique, ce qui a tendance à décaler les températures de transition de spin vers les plus basses températures.

I.1.4 - Transition de spin induite par application d'une pression

La complémentarité pression / température est bien connue dans tous les processus faisant intervenir des changements de phase. Les diagrammes de phase sont, par conséquent, établis sur ces deux variables, ou sur une seule lorsque la seconde est fixée. Le phénomène de transition de spin est souvent représenté par la mesure de l'évolution du produit χT en fonction de la température à pression atmosphérique. Ainsi, une telle expérience renouvelée sous une pression différente conduit à des propriétés de transition de spin différentes.

Les premiers travaux concernant l'étude de la transition de spin sous pression sont fort anciens^[40]. Cependant, ce n'est que récemment que le nombre de données de magnétisme sous pression a augmenté notablement.

Le volume occupé par un complexe dans l'état haut spin est supérieur à celui de l'état bas spin. Ainsi, l'augmentation de la pression est supposée jouer un rôle similaire à une diminution de température. L'état bas spin doit alors être stabilisé par une augmentation de la

pression. Le principal effet attendu par l'augmentation de la pression est donc le déplacement des températures de transition de spin vers les hautes températures. Un tel comportement est parfaitement illustré par la figure I.13 qui rapporte l'augmentation de la température de transition de spin du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ sous l'influence de la pression (6,1 kbar). Ceci a également été décrit pour les composés polymériques à transition de spin de formule $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]_n \cdot \text{A}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, où $\text{hyptrz} = 4\text{-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole}$ et $\text{A} = 4\text{-chlorobenzènesulfonate}$ ^[41].

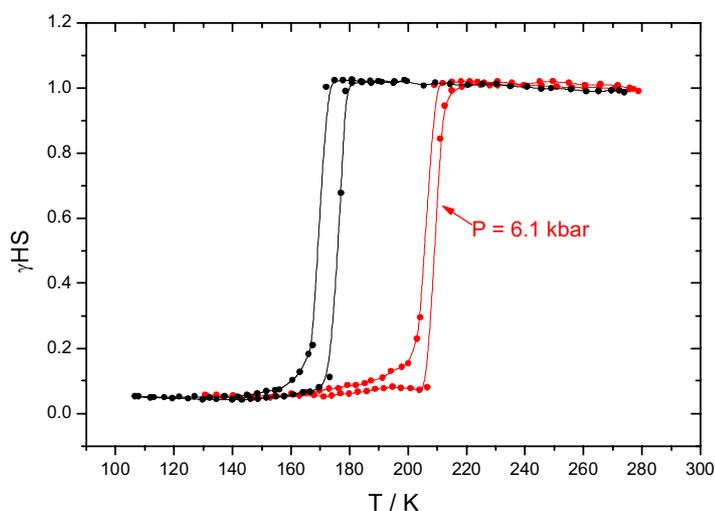


figure I.13. Effet de la pression sur les caractéristiques de transition de spin pour le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[25]

Cette stabilisation de l'état bas spin explique qu'il soit possible pour certains complexes d'induire directement, à température ambiante, une transition $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ par simple application d'une pression. Ceci a notamment été décrit dans le cas des complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ ^[42], $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{bpym}(\text{NCS})_2]$ ^[43] et $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[25]. Ces composés subissent une conversion de spin totale à température ambiante sous l'effet d'une pression comprise entre 0,5 et 0,7 GPa. Dans certains cas, il a même été observé une conversion de spin à température ambiante sous l'effet d'une forte pression alors que le composé ne présentait pas de transition de spin thermique. Ce cas de figure a notamment été reporté pour le complexe $[\text{Fe}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2]$ ^[43].

L'application d'une pression n'est cependant pas toujours liée à une augmentation de $T_{1/2}$. En effet, une étude du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ sous pression a montré une diminution de la température de transition de spin ainsi que l'augmentation de la largeur de la

boucle d'hystérésis^[25, 44]. Ces observations sont assez troublantes et démontrent la nécessité d'obtenir des informations structurales de ces complexes sous pression. Malheureusement, à l'heure actuelle, en raison de la difficulté de réalisation de telles expériences, seulement trois de ces complexes ont fait l'objet d'études structurales sous pression. Elles concernent les complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[42, 45, 46]. Il apparaît ainsi clairement que le développement de la diffraction des rayons X sous pression impliquant les techniques modernes actuelles comme l'utilisation des détecteurs bidimensionnels CCD, est essentiel. Cette idée sera développée et discutée plus amplement dans la deuxième partie du mémoire.

I.2 - Propriétés structurales et conversion de spin

I.2.1 - Techniques d'analyse structurale

I.2.1.1 - Diffraction des rayons X

➤ *Diffraction sur monocristaux*

La technique la mieux adaptée à la mise en évidence de modifications structurales est la diffraction des rayons X sur monocristaux. En effet, cette technique permet d'établir les cartes de densité électronique correspondant à un complexe cristallisé donné. L'analyse des cartes ainsi obtenues va fournir des informations quant aux positions des atomes à l'intérieur de la maille cristalline. La diffraction des rayons X va permettre notamment d'observer avec précision les variations des longueurs de liaison métal - ligand accompagnant une transition de spin. Cette technique permet l'étude des interactions entre molécules comme le "π - stacking" ou les liaisons de type « hydrogène ».

➤ *Diffraction sur poudre*

Il est parfois difficile d'obtenir les complexes moléculaires à transition de spin sous la forme de monocristaux. La résolution de la structure cristalline par diffraction des rayons X devient alors délicate. Dans ce cas, la diffraction des rayons X sur poudre est une alternative. L'étude de la dépendance en température des paramètres de maille, accessibles par cette technique, permet par exemple de caractériser le type de transition rencontré, ainsi que l'amplitude et l'anisotropie de la déformation de la maille cristalline^[47]. Cette technique peut s'avérer également fort utile pour suivre l'effet de la pression sur la transition de spin. D'autre part, lorsque la qualité des poudres le permet, la structure cristalline d'un composé peut être obtenue à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre, en particulier dans le cas de l'utilisation de la radiation synchrotron^[48].

1.2.1.2 - Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption X fournit des informations à la fois sur les états d'oxydation du métal sondé, mais aussi sur la géométrie locale de l'atome considéré. En particulier, la technique appelée Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) fournit des informations sur la position des premiers ou seconds voisins du centre métallique. Cette spectroscopie consiste à étudier la structure fine des perturbations observées sur le spectre d'absorption X effectué près du seuil d'absorption du métal. Il est ainsi possible, par exemple, d'obtenir des informations sur les distances métal - ligand dans les différents états de spin de complexes à conversion de spin. Cette technique présente l'avantage d'être une sonde locale du matériau et ne nécessite pas, par conséquent, l'utilisation de monocristaux. Elle peut même être réalisée sur des matériaux amorphes. Enfin signalons que les effets de structure moyenne présents lors de l'utilisation de la diffraction des rayons X sont beaucoup plus faibles dans le cas de l'EXAFS. Cependant, l'ensemble de ces avantages doit être nuancé. Il est important de garder à l'esprit que l'obtention d'un résultat fiable nécessite l'utilisation de modèles suffisamment précis. L'utilisation de l'EXAFS requiert ainsi une connaissance préalable du type de géométrie attendue.

Dans le cas particulier des complexes à transition de spin, la détermination des distances métal - ligands a parfois été réalisé par spectroscopie EXAFS^[49]. Cette technique a notamment permis, dans le cas de l'étude de la transition photo-induite par effet LIESST, d'obtenir des informations précieuses sur les modifications de la sphère de coordination du métal^[50, 51].

1.2.1.3 - Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie vibrationnelle peut également fournir des informations structurales. Cependant ces dernières ne sont bien sûr que qualitatives. A titre d'exemple, il a été observé que la bande d'absorption infrarouge dans la région 250 - 500 cm⁻¹ correspondant à l'élongation de la liaison métal - ligand était déplacée vers les hautes énergies lors de la transition HS → BS. Cette modification traduit ainsi un raccourcissement des longueurs de liaison métal - ligands^[52]. Le même type d'observation a pu être mis en évidence à plus haute énergie sur le doublet correspondant à la vibration d'élongation des liaisons C-N dans des complexes [Fe(phen)₂(NCS)₂] et [Fe(phen)₂(NCSe)₂]. Cet effet a été interprété par le

renforcement de la liaison C-N suite au raccourcissement des distances Fe - N des complexes considérés^[28]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge permet de souligner qualitativement la modification de la sphère de coordination du métal lors de la transition de spin.

I.2.2 - Distances Métal - Ligand

Les modifications structurales induites par la conversion de spin concernent essentiellement les distances métal-ligand^[53]. La figure I.14 représente schématiquement la dilatation de la sphère de coordination qui accompagne systématiquement la transition BS → HS dans le cas de l'ion Fe(II).

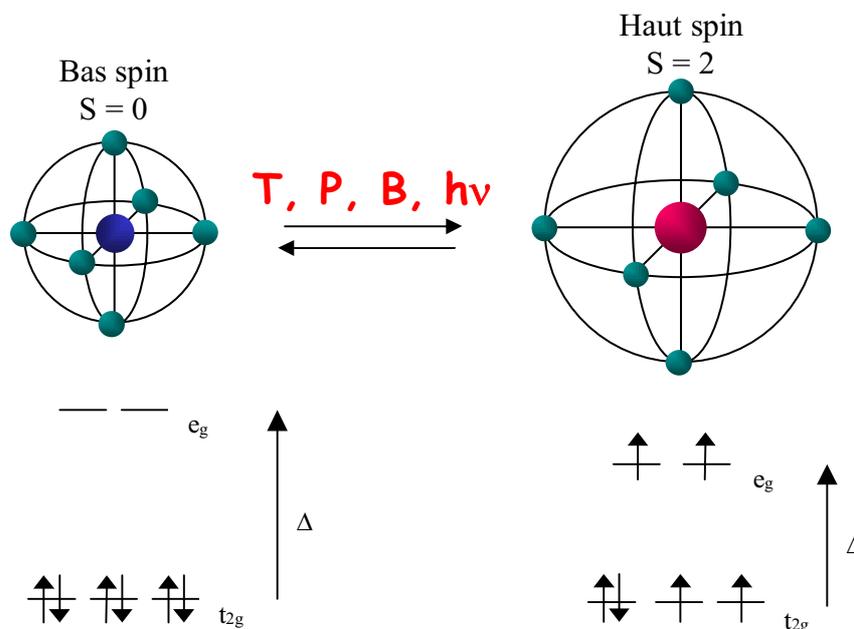


figure I.14. Représentation schématique de l'évolution de la sphère de coordination du métal lors d'une transition de spin du fer (II).

La dilatation de la sphère de coordination du métal, qui se traduit par l'allongement des distances métal- ligand, est un effet dû à la conjugaison des deux processus suivants :

- Dans l'état haut spin, les orbitales antiliantes e_g , initialement vides, se peuplent. Les lobes de ces orbitales, pointant vers les éléments coordonnés au métal, repoussent alors les ligands.

- A l'inverse, dans l'état bas spin, les orbitales t_{2g} sont plus peuplées que dans l'état haut spin. Ceci favorise le transfert d'électrons vers le ligand, renforçant ainsi la rétrocoordination métal ligand. Cet effet est d'autant plus marqué que l'état de valence du métal est faible et que les ligands sont non saturés et neutres. C'est par exemple le cas du ligand pyridine dont les orbitales π^* de niveau énergétique peu élevé sont partiellement vides et, par conséquent, capables d'accepter des électrons.

Ces deux processus contribuent à une contraction de la sphère de coordination du métal lors d'une transition HS \rightarrow BS. La transition BS \rightarrow HS s'accompagne alors naturellement d'une dilatation de la sphère de coordination du métal.

L'amplitude d'une telle modification va donc être dépendante du nombre d'électrons mis en jeu lors de la transition de spin. En suivant cette hypothèse, une conversion de spin du Co(II) impliquant un seul électron, devrait entraîner une dilatation de sa sphère de coordination moins importante que celle du Fe(II). Toutefois, ces deux processus ne sont pas les seuls facteurs influençant la variation des distances métal - ligands d'un complexe à transition de spin. Il existe d'autres paramètres capables de minimiser ou d'accentuer cet effet, tels que :

- L'aptitude plus ou moins grande à la réorganisation de la structure compte tenu de la géométrie du ligand (rigidité, encombrement stérique intramoléculaire).
- La présence de distorsion Jahn Teller.
- La nature des atomes donneurs ; les liaisons Fe - N sont, par exemple, plus affectées que les liaisons Fe - O.
- La nature du cation métallique. En effet, la variation des distances métal ligands est plus grande pour le Fe(II) que pour le Fe(III) bien que dans les deux cas deux électrons soient mis en jeu lors de la transition de spin. Cet effet peut s'expliquer par la persistance d'un site vacant dans les orbitales t_{2g} du Fe(III) dans l'état bas spin.

Bien que la contraction ou la dilatation de la sphère de coordination du métal ne soit pas isotrope, cette dernière est évaluée dans la littérature à l'aide de la moyenne des distances métal - ligands, notée r par analogie au rayon de la sphère de coordination. Ainsi, la modification de la taille de cette sphère est mesurée à l'aide de la variation de la moyenne des longueurs métal - ligand, notée Δr . Une valeur théorique de cette variation a été estimée dans les années 1970 à 0,16 Å dans le cas des complexes du Fe(II) coordonnés à des ligands azotés principalement rencontrés dans les matériaux à transition de spin^[54].

Par la suite, la résolution structurale de tels complexes dans les deux états de spin a permis de montrer que cette valeur était un peu plus élevée, de l'ordre de 0,20 - 0,22 Å^[55]. Rappelons à titre de comparaison que la valeur Δr des complexes du Fe(III) est de l'ordre de 0,10 à 0,13 Å et que celle du Co(II) est de 0,10 à 0,16 Å. Toutefois, il est important de garder à l'esprit que la distribution des variations Δr est très large pour un ion métallique donné suivant la nature des complexes impliqués. Nous reviendrons sur cette notion au cours de la partie III de ce mémoire qui correspond à l'étude des complexes du Fe(II) appartenant à la série $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$.

En parallèle à cette variation des longueurs de liaison entre le métal et les ligands, il est également observé une modification des angles ligands - métal - ligands. En effet, dans le cas des complexes du fer(II), le passage BS \rightarrow HS entraîne une modification des angles N-Fe-N de l'ordre de 6° et pouvant aller jusqu'à 10° suivant la géométrie des ligands. Ces modifications se traduisent par une augmentation ou une diminution des angles suivant leur valeur initiale par rapport à 90°. Lors de la transition HS \rightarrow BS, les angles évoluent systématiquement vers la formation d'un octaèdre plus régulier, ainsi les angles N-Fe-N inférieurs à 90° augmentent. Inversement, les angles N-Fe-N supérieurs à 90° diminuent.

L'existence de telles modifications au niveau de la sphère de coordination des métaux, va évidemment entraîner de nouvelles distorsions structurales locales, comme la modification des angles de liaison, mais aussi à plus longue distance au niveau de l'arrangement moléculaire. L'influence du changement de l'environnement du métal sur les caractéristiques de conversion de spin telles que $T_{1/2}$ ou le caractère plus ou moins abrupt de la transition, reste encore à éclaircir. Cette dernière remarque représente un des objectifs de ce travail.

I.2.3 - Variation du volume de la maille cristalline

Les variations de volume de maille cristalline peuvent être déduites de l'évolution des paramètres de maille du composé en fonction de la température. La diffraction des rayons X sur poudre ou sur monocristaux constitue un outil tout à fait adéquat pour de telles investigations.

Ainsi, l'influence des modifications structurales au niveau local sur l'arrangement de l'ensemble du réseau cristallin a pu être mis en évidence par des études de contractions des mailles cristallines effectuées sur certains complexes à transition de spin. Elles ont montré, par exemple, que l'amplitude de la contraction de la maille était bien plus importante que celle attendue lors d'une contraction purement thermique.

La figure I.15 décrit l'évolution des paramètres de maille de deux complexes du Fe(II), le complexe $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ et le complexe de référence $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Rappelons que ces deux complexes présentent une transition de spin, graduelle autour de 225 K pour le premier et abrupte à 176 K pour le second. Il est intéressant de constater que les paramètres de maille sont particulièrement affectés par la transition de spin. Au voisinage de la température de transition, l'évolution des paramètres a et b s'écarte nettement de la contraction monotone entraînée par la chute de température. Dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, il apparaît une variation brutale autour de la température de transition. La variation observée pour le second complexe est moins soudaine, cependant, la contraction des paramètres s'accélère également autour de la température de transition^[56, 57].

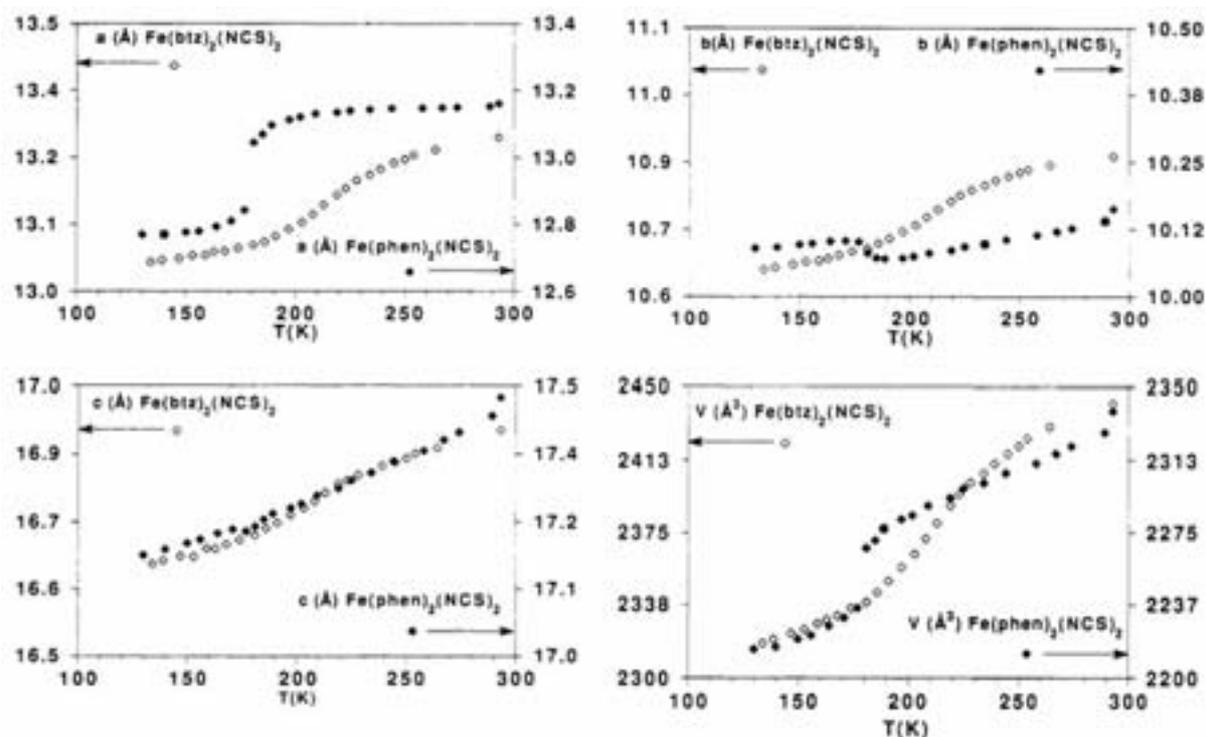


figure I.15. Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour les complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ ^[57]

De telles modifications au niveau de la maille cristalline montrent non seulement que le volume de la maille est affecté par la transition de spin, mais également que ces modifications suivent les caractéristiques de transition de spin. Une transition de spin ayant un caractère abrupt entraîne effectivement des modifications brutales des paramètres et du volume de la maille. Par ailleurs, il apparaît une anisotropie de contraction suivant les trois directions de la maille cristalline : les paramètres a et b , par exemple, n'évoluent pas dans le même sens lors de la transition. Ainsi, le réarrangement moléculaire, qui entraîne globalement une diminution de volume, conduit dans certaines directions de l'espace à une dilatation. A l'inverse, lors d'une transition plus graduelle, l'évolution des paramètres de maille traduit la diminution du volume entraînée par la conversion de spin de manière continue.

L'ensemble de ces observations montre que les propriétés structurales sont liées aux caractéristiques de transitions de spin, en particulier au caractère plus ou moins abrupt de la transition. Les conversions de spin abruptes, correspondant à des transitions du premier ordre du point de vue thermodynamique, ont d'abord été reliées à la présence de transitions de phase structurale dans les matériaux considérés^[26]. Cependant, l'exemple exposé ci-dessus démontre clairement l'invalidité de cette hypothèse. Le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ présente une transition de spin du premier ordre mais ne subit pas de transition structurale avec changement de symétrie^[56].

I.2.4 - Propriétés structurales et conversion de spin entraînées par des perturbations autres que la température

I.2.4.1 - Effet LIESST

Du point de vue de l'étude des propriétés structurales, la possibilité d'induire une transition de spin par irradiation lumineuse est très intéressante. Cela permet d'obtenir les deux états de spin d'un même complexe à une même température. Il est ainsi possible d'obtenir les informations concernant les modifications structurales due à la transition de spin en s'affranchissant de tout effet de température. Ce point est particulièrement important afin de souligner les modifications structurales associées uniquement à la transition de spin.

Lorsque ce travail de thèse a commencé, très peu de données structurales correspondant à cette situation étaient accessibles dans la littérature. Elles étaient essentiellement limitées à des études de diffraction des rayons X sur poudre^[47, 58]. Plus récemment, des études EXAFS ont permis de mettre en évidence les modifications structurales de la sphère de coordination du fer associées à la population de l'état haut spin photo-induit dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ par irradiation à 647 nm à basse température^[51]. Cette expérience a démontré la modification caractéristique des distances Fe-N lors du passage vers l'état haut spin photo-induit. A 17 K, la distance Fe-N moyenne r a été estimée à 1,97 Å dans l'état bas spin et à $r = 2,07$ Å dans l'état haut spin photo-induit. Notons que cette dilatation des distances Fe-N est inférieure à celle attendue pour un changement d'état de spin pour un composé du Fe(II).

Dans la suite de ce travail et plus précisément dans la quatrième partie de ce mémoire, nous allons tenter de discuter les propriétés structurales de ce même composé obtenues par diffraction des rayons X sous irradiation à basse température.

1.2.4.2 - Effet de la pression

L'analyse des propriétés structurales de complexes à transition de spin sous pression est d'un intérêt particulier afin de comprendre l'effet de la pression sur la transition de spin et les différences mises en jeu par rapport à l'effet de température. Malheureusement, à l'heure actuelle, très peu de données structurales sont accessibles. Elles concernent les complexes du Fe(II) de la famille $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$: $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ ^[42, 46, 59] et $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[45].

Le peu de résultats relatifs à la résolution de structure cristalline de complexes sous pression vient de la difficulté de mise en oeuvre de ces expériences. Le développement et la généralisation de l'utilisation de détecteurs bidimensionnels de type CCD (Charge Coupled Device) pour la résolution structurale en laboratoire devrait faciliter la faisabilité de ce type d'expérimentation. Cependant, l'utilisation d'une cellule de pression nécessite d'adapter le système à un tel environnement.

I.3 - Bilan et objectifs du travail.

Les matériaux à transition de spin sont particulièrement intéressants pour de futures applications au niveau du stockage de l'information, de capteurs thermiques, de capteurs de pression ou encore de dispositifs d'affichage. Cependant, avant de s'orienter vers des réalisations industrielles, il est absolument nécessaire de contrôler les différentes caractéristiques de la transition de spin comme les températures de transition, la largeur des hystérésis thermiques, le caractère plus ou moins abrupt de la transition, les valeurs des températures limites, $T(LIESST)$, au-delà desquelles l'information photo-induite est perdue.

En vue d'applications industrielles, il faudra par exemple obtenir des complexes présentant des transitions de spin thermiques abruptes avec de larges hystérésis centrées autour de la température ambiante^[60].

La maîtrise des caractéristiques de transition de spin passe nécessairement par la connaissance précise de l'influence des propriétés structurales sur l'ensemble de ces caractéristiques. A ce jour, la résolution d'un assez grand nombre de structures cristallines de complexes à transition de spin a surtout permis de connaître les propriétés structurales intramoléculaires de ces complexes. Les principales conclusions sont que :

- Les distances Fe-N diminuent et l'octaèdre de coordination du métal devient plus régulier au cours de la transition HS \rightarrow BS.
- L'évolution des paramètres de maille révèle une forte anisotropie et suit parfaitement le caractère plus ou moins abrupt de la conversion de spin.
- Les interactions intermoléculaires sont nombreuses et relativement fortes.
- La présence ou non de molécules de solvant influence les caractéristiques de transition de spin.

Cependant, l'ensemble de ces observations ne permet pas de dégager de conclusions précises. A ce jour, aucune relation directe entre les caractéristiques de transition de spin et les propriétés structurales n'a pu être mise en évidence. Notre contribution dans le cadre de ce travail tente de répondre aux objectifs suivants :

- Développer la technique de diffraction des rayons X sur monocristal sous pression afin de l'adapter à un équipement de diffractométrie utilisant un détecteur bidimensionnel CCD.
- Caractériser les modifications structurales dues à la transition de spin thermique et tenter de proposer de nouveaux paramètres.
- Mettre en évidence des liens directs entre les propriétés structurales et les caractéristiques de transition de spin, en particulier $T_{1/2}$, $T(\text{LIESST})$ et coopérativité de la transition.
- Obtenir des informations structurales sur les états métastables photo-induits.
- Obtenir des informations structurales sur les états métastables obtenus par effet de trempe.

Les chapitres suivants reprennent, dans l'ordre présenté ici, chacun de ces objectifs.

I.4 - Références

- [1] L. Cambi et A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **1931**, 13, 809; L. Cambi et L. Malatesta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1937**, 70, 2067; L. Cambi et L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1931**, 64, 259; L. Cambi, L. Szegö et A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **1932**, 15, 266; L. Cambi, L. Szegö et A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **1932**, 15, 329.
- [2] J. S. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A*, **1956**, 235, 23.
- [3] C. J. Ballhausen et A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 538-542.
- [4] R. C. Stoufer, D. H. Bush et W. B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3732-3734.
- [5] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross et A. H. White, *Proc. Roy. Soc. A*, **1964**, 280, 235.
- [6] W. Kläui, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1979**, 700; P. Gütlich, B. R. McGarvey et W. Kläui, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3704-3706; W. Eberspach, E. El Murr et W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, 915; G. Navon et W. Kläui, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2722-2725; W. Kläui, W. Eberspach et P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3977-3982.
- [7] L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames et Z. Gross, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3503-3511; P. G. Sim et E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 241-243.
- [8] J. H. Ammeter, R. Bucher et N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, n° 25, 7833-7835; D. Cozack et F. Gauvin, *Organomet.*, **1987**, 6, n° 9, 1912-1917; M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig et A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, n° 25, 7669-7674.
- [9] H. Werner, B. Ulrich et U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 27, n° 1, 27-42.
- [10] J. Zarembowitch, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 255; J. Zarembowitch et O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 589-593; R. C. Stoufer, D. W. Smith, E. A. Cleavenger et T. E. Norris, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1167-1171; K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai et P. Schrober, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5457-5469; J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.-A. Real et J. Sletten, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5535-5540; D. Gatteschi, C. A. Ghilardi, A. Orlandini et L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, n° 11, 3023-3026.

- [11] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey et G. W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1989**, 1322; M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto et L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, 54, n° 4, 421-430.
- [12] H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.*, **1989**, 94, 67-108.
- [13] P. Gütllich, *Struct. Bond.*, **1981**, 44, 83.
- [14] W. A. Baker et H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184-1188.
- [15] R. Schlapp et W. G. Penney, *Phys. Rev.*, **1932**, 42, n° 5, 666-686.
- [16] H. L. Schäfer et G. Gliemann, *Basic principles of ligand field theory*, **1969**, Wiley-interscience, London.
- [17] C. K. Jørgensen, Thèse de doctorat, *Université de Copenhague*, **1957**.
- [18] L. Capes, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Adressage optique des matériaux à transition de spin du Fe(II)", **2000**.
- [19] L. F. Lindoy et S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, 2, n° 2, 173-193.
- [20] S. Sugano, Y. Tanabe et H. Kamimura, *Pure Appl. Phys.*, **1970**, 33,
- [21] J.-A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel et M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, n° 1-2, 121-141; P. Gütllich, H. Köppen et G. Steinhäuser, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 74, n° 3, 475-480.
- [22] E. König et G. Ritter, *Sol. State Comm.*, **1976**, 18, n° 3, 279-282.
- [23] H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner et P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 91, n° 5, 348-352; J.-A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret et J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4650-4658.
- [24] A. Bousseksou, H. Constant-Macuada et F. Varret, *J. Phys. I Fr.*, **1995**, 747-760.
- [25] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja et O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, n° 6, 545-553.
- [26] E. König, G. Ritter et S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 219-234.
- [27] M. Sorai et S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1972**, 33, 575.
- [28] M. Sorai et S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555-570.

- [29] C. P. Slichter et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142.
- [30] S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser et H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2174-2178; S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler et H. Spiering, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1985**, 430; S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering et A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1-4.
- [31] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, n° 4, 2741-2748.
- [32] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, n° 6, 543-548.
- [33] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real et O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115-120.
- [34] L. Capes, J.-F. Létard et O. Kahn, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, n° 12, 2246-2255; S. Marcen, L. Lecren, L. Capes, H. A. Goodwin et J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 358, n° 1-2, 87-95.
- [35] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Garnier et R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, n° 10, 2273-2279; C. Roux, Thèse de doctorat, *Université de Paris-sud*, **1992**.
- [36] S. Marcen, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Photomagnétisme de complexes du fer(II) à ligands polydentés. Enrichissement d'une base de données", **2003**.
- [37] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmanns, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn et N. A. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4371-4376.
- [38] Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering et P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 101, n° 4-5, 503-505.
- [39] A. Bousseksou, N. Negre, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden et F. Varret, *Eur. Phys. J. B*, **2000**, 13, n° 3, 451-456.
- [40] D. C. Ficher et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 4825.
- [41] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko et P. Gülich, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, n° 10, 2274-2276.
- [42] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305-5312.
- [43] C. Roux, J. Zarembowitch, J.-P. Itié, A. Polian et M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, n° 3, 574-580.

- [44] G. Levchenko, V. Ksenofontov, A. V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia et P. Gütllich, *Chem. Phys.*, **2002**, 277, n° 2, 125–129.
- [45] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier et D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. ser. IIC*, **2001**, 4, 161-171.
- [46] T. Granier, B. Gallois, F. Suez-Panama, J. Gaultier, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1992**, XIII, n° 1, 293-311.
- [47] L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütllich et K. Knorr, *J. Appl. Cryst.*, **1990**, 23, n° 3, 151-160.
- [48] K. D. M. Harris et M. Tremayne, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2554-2570.
- [49] J. Zarembowitch, P. Thuéry, A. Dworkin et A. Michalowicz, *J. Chem. Research (S)*, **1987**, 146; C. Cartier, P. Thuéry, M. Verdaguer, J. Zarembowitch et A. Michalowicz, *J. Phys.*, **1986**, C8, 563; P. Thuéry, J. Zarembowitch, A. Michalowicz et O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 851-855; C. Cartier, P. Rudolf, A.-M. Flank et C.-T. Chent, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6196 - 6198.
- [50] S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova et L. N. Mazalov, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **2000**, 448, 351; S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova et L. N. Mazalov, *J. Synchr. Rad.*, **1999**, 6, n° 3, 576-578.
- [51] J.-J. Lee, H.-s. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.-C. Wang, C.-H. Huang et Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5742-5747.
- [52] J. H. Takemoto et B. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, n° 3, 705-708.
- [53] E. König, *Progress Inorg. Chem.*, **1987**, 35, 527.
- [54] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, **1969**, 25, 925-946.
- [55] E. König, *Struct. Bond.*, **1991**, 76, 51; P. Gütllich, Y. Garcia et H. Spiering, *Magnetism: molecules to materials IV*, **2003**, Miller, J. S., Wiley-CH.
- [56] F. Suez-Panama, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Contribution de la diffraction des rayons X à l'étude des transition de spin dans les complexes [Fe(phen)₂(NCS)₂] et [Fe(btz)₂(NCS)₂], effets de température." **1991**.
- [57] J.-A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4972-4979.
- [58] J. Kusz, H. Spiering et P. Gütllich, *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33, 201-205.

- [59] J. Gaultier, T. Granier, B. Gallois, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *High Press. Res.*, **1991**, 7, 336.
- [60] O. Kahn et C. Jay Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44-48; P. Gütlich, J. Jung et H. A. Goodwin, *Molecular Magnetism: from molecular assemblies to the devices*, NATO ASI, E. Coronado, et al.(eds) **1996**, E321, 327.

Partie II : Diffraction X sous pression adaptée à un détecteur bidimensionnel de type CCD.

II.1 - Diffraction X sous pression et développements.	63
II.1.1 - Technique actuelle, les difficultés.....	66
II.1.2 - Adaptation à un détecteur bidimensionnel de type CCD, difficultés et solutions	73
II.2 - Exemple d'étude sur un complexe à transition de spin du Manganèse(III)	83
II.2.1 - Transition de spin thermique de [Mn(TRP)]	84
II.2.2 - Structures cristallines des états haut spin et bas spin.	85
II.2.3 - Etude structurale de [Mn(TRP)] sous pression.....	89
II.3 - Références	95

II.1 - Diffraction X sous pression et développements.

L'effet de la pression sur les propriétés des matériaux peut être spectaculaire. En effet, au même titre que la température, la pression est une variable capable d'influencer les propriétés d'un système comme par exemple changer l'état de la matière dans lequel il se trouve. En ce qui concerne le solide cristallin, la pression peut entraîner des transitions de phase au sein du matériau et même parfois aboutir à de nouvelles phases non accessibles par une variation de température. Dans les matériaux moléculaires, la pression peut influencer fortement les propriétés physiques et induire des transitions de phase telles que les transitions semi-conducteur - métal^[1]. Dans le cas de la transition de spin, l'effet de la pression est de stabiliser, dans la plupart des cas, l'état bas spin. Ainsi, une transition HS \rightarrow BS induite par la pression a été observée pour la première fois sur le complexe du Fe(II) de référence $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ par spectroscopie Mössbauer^[2, 3], puis par spectroscopie infrarouge^[4] et enfin par mesures magnétiques^[5]. Aujourd'hui, de nombreux complexes à transition de spin ont fait l'objet d'études sous pression. Dans le cas de l'ion Fe(II), ces études ont concerné des complexes mononucléaires, tétranucléaires^[6], binucléaires^[7], polymériques^[7] ainsi que des complexes dilués Fe / Zn utilisant la plupart du temps le ligand (*ptz*) avec différents anions^[8]. En parallèle, quelques travaux concernent les complexes du Fe(III)^[9], du Cobalt(II)^[10] et même un composé inorganique du fer : FeS ^[11]. Bien sûr de nombreuses études ont porté sur la famille $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ ^[3-5, 12-15] et notamment sur la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ ^[16-18] évoquée plus particulièrement dans ce travail.

Le comportement sous pression des composés du Fe(II) est résumé dans le tableau II.1. Ce tableau récapitule les déplacements de températures de transition $T_{1/2}$ et propose, lorsque cela est possible, une valeur de la pression de transition $P_{1/2}$ définie, à l'identique de $T_{1/2}$, comme la pression à laquelle 50 % des espèces ont basculé dans l'état bas spin à température ambiante lors d'une transition de spin induite par la pression.

Complexe	référence	$T_{1/2} / K^1$	$\Delta T_{1/2} / K$	$P_{1/2} / GPa^2$
[Fe(phy) ₂](BF ₄) ₂	[18, 19]	278	+ 15 à 0,45 GPa	0,45
[Fe(hyprtz) ₃](3-nitrophenylsulfonate) ₂	[18]	181	+ 144 à 0,60 GPa	0,53
[Fe(hyprtz) ₃](4-chlorobezenesulfonate) ₂	[20]	181	+ 144 à 0,60 GPa	0,53
[Fe(HC(3,5-(CH ₃) ₂ pz) ₃)I ₂	[21, 22]	195	+ 98 à ~ 5,0 GPa	~ 5,0
[Fe(HC(3,5-(CH ₃) ₂ pz) ₃)(BF ₄) ₂	[21, 23]	206	+ 87 à ~ 8,5 GPa	~ 8,5
[Fe(ptz) ₆](PF ₆) ₂	[24, 25]	74	+ 28 à 1,00 GPa	-
[Fe(hyetrz) ₃](3-nitrophenylsulfonate) ₂	[26]	100	+ 170 à 0,89 GPa	-
{[Fe(4, 4'-bpy) ₂][Ag(CN) ₂]}	[27]	-	-	0,70
{[Fe(bpe) ₂][Ag(CN) ₂]}	[27]	120	+ 173 à 0,53 GPa	0,53
[Fe(bpy) ₂ (NCS) ₂]-II	[28]	220	+ 73 à ~ 2,0 GPa	~ 2,0
[Fe(bt) ₂ (NCS) ₂]	[13]	183	-	-
[Fe(py) ₂ (bpym)(NCS) ₂]	[14]	115	+ 178 à 1,00 GPa	1,00
[Fe(py) ₄ (NCS) ₂]	[14]	-	-	~ 5 - 7
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	[14]	177	+ 116 à 0,80 GPa	0,80
[Fe(py) ₂ (phen) ₂ (NCS) ₂]	[14]	106	+ 187 à 0,65 GPa	0,65
[Fe(btr) ₂ (NCS) ₂]	[15]	133	+ 33 à 0,16 GPa	-
[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	[16]	189	+ 111 à 0,74 GPa	0,74
[Fe(PM-TeA) ₂ (NCS) ₂]	[17]	95	-	-
[Fe(PM-A) ₂ (NCS) ₂]	[16]	65	+ 115 à 1,00 GPa	-
[Fe(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	[16, 18]	212	- 37 à 0,16 GPa	-
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-I	[16, 18]	170	+ 40 à 1,14 GPa	-

tableau II.1 Evolution de la température de transition de spin, $\Delta T_{1/2}$, pour des complexes du Fe(II) soumis à une pression hydrostatique. ¹ : A pression atmosphérique ; ² : A température ambiante

Une première analyse rapide de ce tableau démontre que, dans la plupart des cas, l'application d'une pression tend à stabiliser l'état bas spin du système. Il existe cependant quelques contre-exemples. La température de transition du complexe [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂] diminue, en effet, lorsque la pression augmente. L'état haut spin de ce complexe est par conséquent stabilisé par la pression. Le complexe [Fe(btr)₂(NCS)₂] révèle, lui aussi, un comportement particulier sous pression. L'application d'une pression stabilise tout d'abord l'état bas spin ($\Delta T_{1/2} = + 33$ K à 0,16 GPa et + 83 K à 0,67 GPa) puis, au-delà de 1,00 GPa, la

transition de spin disparaît pour laisser le complexe dans l'état haut spin sur tout le domaine de température 10 – 300 K. L'état haut spin semble donc, là encore, stabilisé par l'application d'une pression^[29].

Certains des complexes énumérés dans le tableau II.1 présentent une transition de spin complète sous pression à température ambiante. Parmi ceux-ci, certains ne présentent pas de transition de spin thermique mais subissent une conversion de spin sous pression. Ceci est notamment le cas des complexes {[Fe(4, 4'-bpy)₂][Ag(CN)₂]} et [Fe(py)₄(NCS)₂] pour des pressions de 0,7 et ~ 6 GPa, respectivement^[14, 27].

Afin de compléter ces études de l'effet de la pression sur la transition de spin, il devenait indispensable d'obtenir les structures cristallines de ces complexes sous pression. La réalisation de telles expériences nécessite l'utilisation d'une cellule de pression spécialement adaptée à la diffraction des rayons X. La mise au point de telles cellules a débuté dans la fin des années 50 et s'étend sur une trentaine d'années. En effet, la première cellule de pression à enclumes de diamant destinée à l'étude des propriétés structurales des matériaux a été inventée en 1959. Les informations structurales étaient alors obtenues par spectroscopie infrarouge^[30]. Une dizaine d'années plus tard, des cellules de pression adaptées à la diffraction des rayons X sont apparues puis ont été mises au point et développées au cours des années qui suivirent^[31]. Ces cellules adoptent toujours la géométrie imposant au rayons X de traverser les enclumes de diamant^[32] et utilisent le principe initial de la cellule de pression à enclume de diamant inventée en 1959. Cependant, comme nous le verrons ci-après, ces dernières sont peu adaptées aux matériaux moléculaires. Une cellule de pression spécialement conçue pour ces matériaux a donc été imaginée^[33] et une technique de diffraction des rayons X adaptée aux matériaux moléculaires a été développée au laboratoire de cristallographie de l'université de Bordeaux I en 1983^[34]. Cette cellule a permis d'obtenir les structures cristallines des complexes du Fe(II) [Fe(phen)₂(NCS)₂], [Fe(btz)₂(NCS)₂]^[35] et [Fe(PM-TeA)₂(NCS)₂]^[17]. Ce dernier exemple, ne présentant pas de transition de spin sous pression, a permis de confirmer les présomptions selon lesquelles les distances métal – ligand variaient peu sous l'application d'une pression en l'absence de transition de spin^[25].

II.1.1 - Technique actuelle, les difficultés

La technique actuelle est basée sur l'utilisation d'une cellule de pression répondant au mieux aux conditions particulières imposées par les matériaux moléculaires. En effet, la résolution des structures cristallines sous pression de composés moléculaires peut devenir difficile pour les raisons suivantes :

- Nombre d'atomes important dans l'unité asymétrique.
- Faible pouvoir diffusant.
- Symétrie peu élevée, faible redondance des intensités diffractées.
- Grandes mailles cristallines.
- Perte du caractère cristallin au-delà de 1,5 GPa^[1].

Le design de la cellule et la méthode utilisée doivent permettre de couvrir la proportion de la sphère d'Ewald la plus grande possible à la résolution choisie. La cellule de pression ainsi que la méthode de mesure de la pression doivent permettre d'obtenir une bonne résolution dans la gamme de pression 0 – 2,0 GPa. Ces conditions sont accessibles grâce à la cellule actuelle. Ainsi seule la méthode utilisée sera révisée afin de l'adapter au diffractomètre muni d'un détecteur bidimensionnel.

II.1.1.1 - Présentation de la cellule haute pression.

La cellule de pression utilise une géométrie autorisant un large angle de diffraction. Elle minimise le pouvoir d'absorption des rayons X de l'ensemble en évitant le passage du faisceau X au travers des diamants. La figure II.1 représente schématiquement l'ensemble de la cellule de pression et la figure II.2 offre une vue schématique plus détaillée de l'enceinte haute pression.

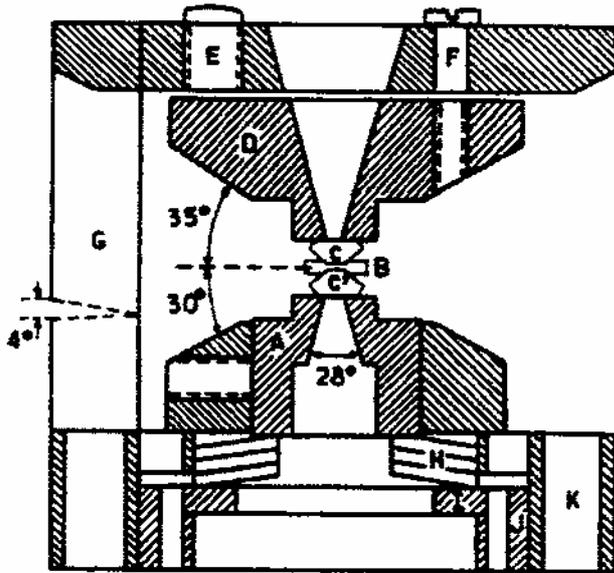


figure II.1. Schéma descriptif de la cellule de pression^[36].
 A : Porte enclume mobile
 B : Joint de Béryllium
 C : Enclume fixe
 C' : Enclume mobile
 D : Porte enclume fixe
 E : Vis de réglage du parallélisme des faces
 F : Vis de fixation du porte enclume
 G : Pilier
 H : Ressorts coniques
 I : Bague guidée
 J : Bague filetée
 K : Orifice de fixation sur support.

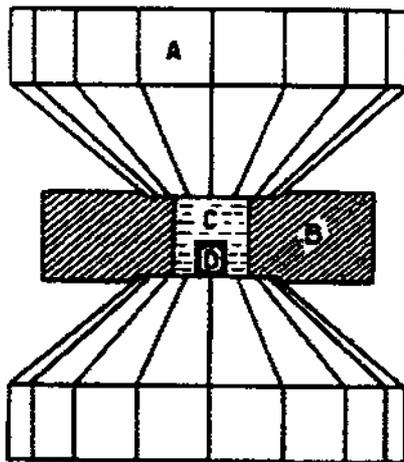


figure II.2. Echantillon dans la cavité haute pression^[36].
 A : Diamant ($\varnothing = 4\text{ mm}$, hauteur = 2 mm, \varnothing de la face = 0.6 mm)
 B : joint de Be ($\varnothing = 3\text{ mm}$, hauteur = 0,5 mm, \varnothing de la cavité = 0.3 mm)
 C : liquide transmetteur de pression (Fluorinert FC75)
 D : Cristal.

La cellule est constituée d'un bâti en acier de forme cylindrique de 4 cm de diamètre et de 4 cm de hauteur qui assure la rigidité et la tenue de l'ensemble aux forces appliquées (figure II.3). Ce bâti est formé de deux plateaux reliés par trois piliers distants de 120° chacun. Les deux porte-enclumes sont disposés sur les plateaux, un seul des deux étant mobile. L'échantillon, placé au centre de l'enclume mobile (figure II.4a), se situe avec le liquide transmetteur de pression (un fréon, Fluorinert FC75) à l'intérieur d'une cavité de 0.3 mm de diamètre percée dans un joint de béryllium cylindrique de 3 mm de diamètre et de 0.5 ou 1 mm de hauteur suivant les cas (figure II.4b). Le joint de béryllium est lui-même placé entre les deux enclumes de diamant (figure II.4c). Lorsque la bague filetée est vissée dans la

cellule, une force est alors transmise à l'enclume mobile ce qui impose une pression plus importante à l'intérieur de la cavité du joint de béryllium.

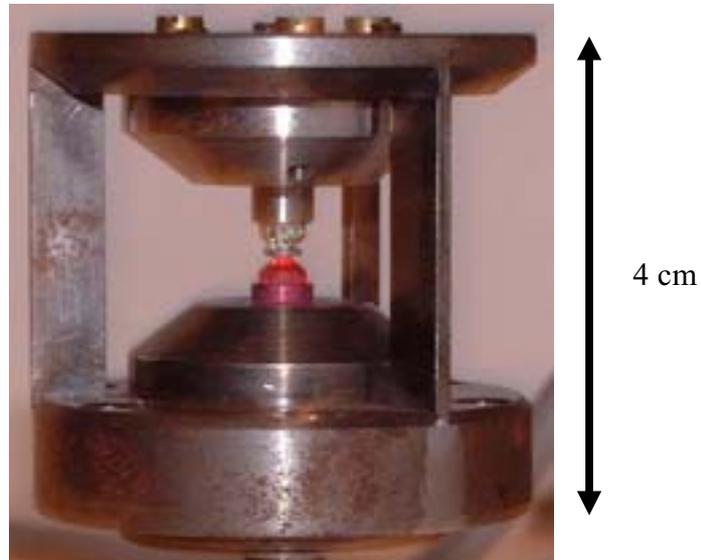


figure II.3. Cellule de pression fermée. Le bâti en acier est un cylindre de 4 cm de diamètre et de 4 cm de hauteur. Les trois piliers forment chacun un angle de 120° avec les deux voisins.

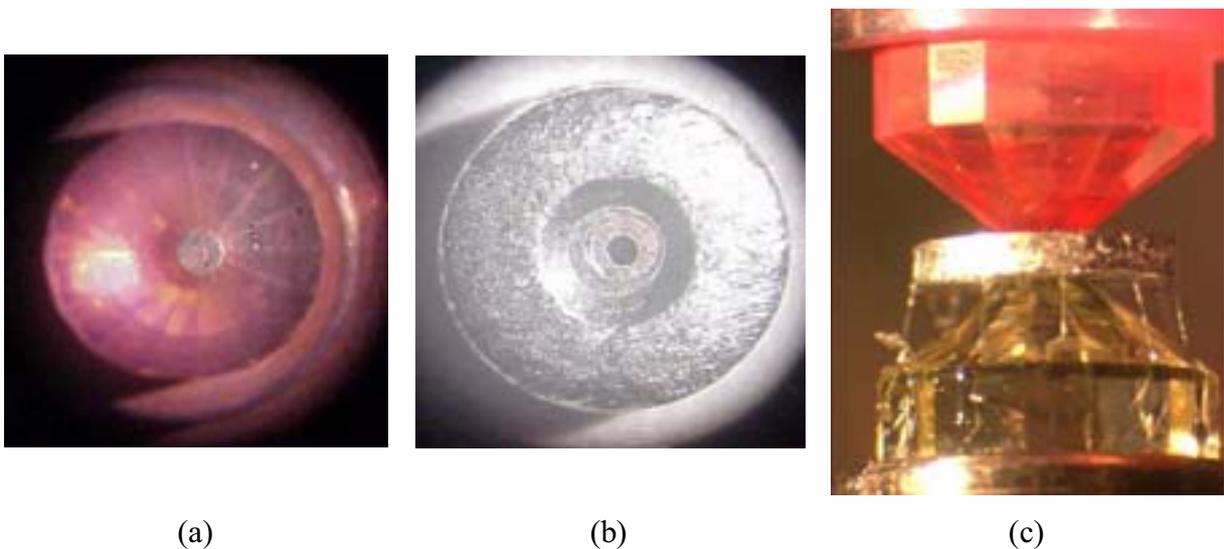


figure II.4. Éléments constitutifs de l'enceinte haute pression : l'enclume mobile ($\varnothing = 4$ mm, $\varnothing_{\text{face}} = 0,6$ mm)(a), le joint de Be percé de son orifice ($\varnothing = 3$ mm, $\varnothing_{\text{cavité}} = 0,3$ mm)(b) et l'ensemble enclumes / joint une fois la cellule de pression fermée (c).

II.1.1.2 - Mesure de la pression

La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la pression dans une cellule de pression repose sur la mesure du spectre de fluorescence du rubis (Al_2O_3 contenant 0.05 % de Cr^{3+}). En effet, il existe une relation linéaire entre le déplacement des deux maximums d'émission R1 et R2 du spectre de fluorescence du rubis et l'application d'une pression^[37]. Toutefois, cette méthode est peu adaptée à l'étude des matériaux moléculaires car les incertitudes sur la pression mesurée ($\sim \pm 0,2$ GPa) n'offrent pas une résolution suffisante dans le domaine de pression intéressant pour ces composés. De plus, ce dispositif est mieux adapté à la mesure de pressions supérieures à 1,0 GPa, qui ne se rencontrent que rarement dans le domaine des matériaux moléculaires. Par ailleurs, l'utilisation de cristaux inorganiques comme le rubis est à éviter lors d'expérience de diffraction des rayons X sur monocristaux moléculaires, car la diffraction des cristaux inorganiques couvrirait partiellement la faible intensité de la diffraction des cristaux moléculaires. Ainsi, le témoin de pression retenu lors de l'élaboration de cette cellule^[34], est un complexe amorphe du nickel, connu pour sa variation de propriétés d'absorption de la lumière en fonction de la pression^[38]. Ce complexe, le diméthylglyoxime de nickel (figure II.5), a notamment été utilisé avec succès dans des cellules à enclumes de diamant et répond à une loi quasi linéaire dans le domaine 0 – 2,0 GPa^[39].

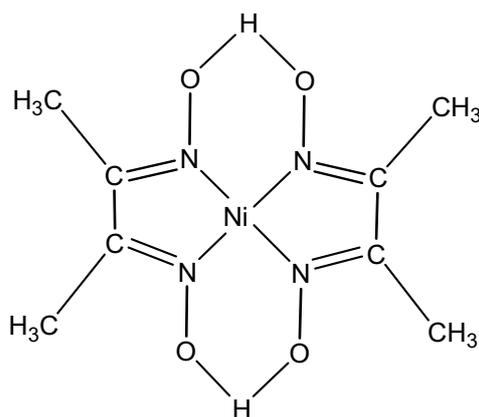


figure II.5. Schéma représentant le complexe de diméthylglyoxime de Nickel.

La loi reliant le maximum d'absorption de ce complexe et la pression est la suivante^[39] :

$$\Delta\bar{\nu} = -158,9P + 1,82P^2 \quad (\text{II.1})$$

Avec $\Delta\bar{\nu}$ qui représente la variation du nombre d'onde correspondant au maximum d'absorption exprimé en cm^{-1} et P la pression exprimée en kilobar. L'incertitude de mesure de la pression est estimée statistiquement à partir de la variance de $\Delta\bar{\nu}$ avec un seuil de confiance de 90 % en utilisant la statistique de *Student*. Dans ces conditions, l'intervalle de confiance de la mesure de la pression est de $\pm 0,05$ GPa pour le domaine 0 – 1,5 GPa, ^[34]. Aux pressions inférieures à 3,5 GPa, cette loi (II.1) a été reprise pour donner la relation^[34] :

$$\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \cdot 10^7 = 0,83P^2 - 140,6P - 52,9 \quad (\text{II.2})$$

Cette relation (II.2) peut être simplifiée et assimilée à une loi linéaire. L'expression utilisée alors est de la forme^[36] :

$$\Delta\lambda = 4,26\Delta P \quad (\text{II.3})$$

Avec $\Delta\lambda$ la variation de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption, exprimée en nm et ΔP la variation correspondante de la pression, exprimée en kbar.

Enfin, notons que pour obtenir le meilleur résultat possible, le diméthylglyoxime de nickel doit être déposé en couche mince sur l'enclume mobile. La technique utilisée pour réaliser un tel dépôt est détaillée dans l'annexe 3. La figure II.6 rapporte la signal de transmittance de la couche ainsi obtenue dans le cas de l'étude sous pression d'un cristal de formule générale $\text{MnC}_{21}\text{N}_7\text{H}_{24}$ ([Mn(TRP)]) soumis à une pression de 0,26 et 1,60 GPa. La pression est directement mesurée à l'aide de l'équation (II.3), connaissant la position du maximum d'absorption à pression atmosphérique ($\lambda_{\text{min}} = 527$ nm).

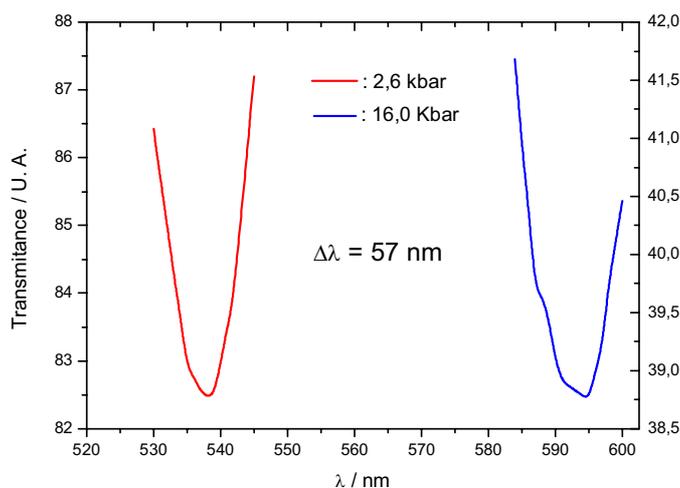


figure II.6. Minimum de transmission de la couche de dimethylglyoxime de nickel lors de l'étude du complexe Mn(trp) soumis à une pression de 0,26 et 1,60 GPa.

II.1.1.3 - Avantages liés à cette cellule de pression

La cellule de pression ainsi utilisée offre des avantages lors de la détermination de structures cristallines de matériaux moléculaires.

➤ Avantages liés à la géométrie

La géométrie de la cellule et la direction du faisceau de rayons X incident perpendiculaire à l'axe des enclumes de diamant offrent un angle de diffraction d'une ouverture atteignant 65° . Ceci correspond à un angle solide utile de $1,02\pi$ stéradian contre $0,59\pi$ stéradian dans des cellules du type *Merrill et Bassett*^[34].

En incidence normale, cette cellule permet donc de couvrir un maximum de l'espace réciproque par une rotation totale sur elle-même (figure II.7). Seules trois zones aveugles apparaissent lors du passage des trois piliers. Compte tenu de la largeur des piliers, l'angle total de rotation utile décrit par la cellule est réduit à 342° pour un détecteur placé à 50 mm de l'échantillon. Notons que cette valeur reste plus élevée que celle traditionnellement reportée pour les cellules de pression classiques.

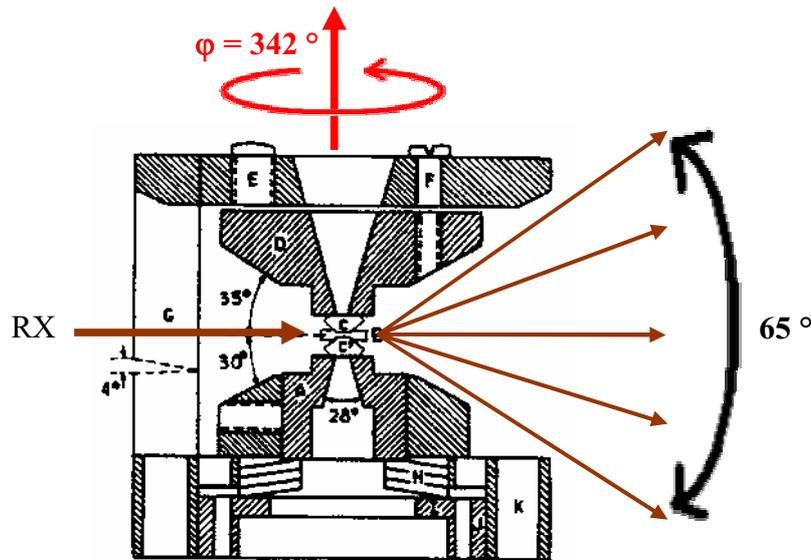


figure II.7. Vue schématique de l'ouverture d'angle de diffraction et de la couverture possible de l'espace réciproque avec la cellule de pression.

➤ *Avantages liés à l'utilisation d'un joint de béryllium*

Afin d'éviter que les rayons X traversent les enclumes de diamant, l'utilisation d'un joint de béryllium entre les deux enclumes est une solution satisfaisante. Dans ce cas, le faisceau X passe alors au travers du joint de béryllium. En plus de rendre la géométrie générale plus efficace, comme cela a été précédemment décrit, ce dispositif améliore les propriétés d'absorption des rayons X de la cellule. En effet, la transmission des rayons X au travers du joint atteint 80 % contre 50 à 60 % au travers des diamants pour la raie K_{α} du molybdène. Cette différence est liée aux coefficients d'absorption du béryllium et du carbone dans sa phase diamant qui sont, respectivement, de $0,307 \text{ mm}^{-1}$ et $0,625 \text{ mm}^{-1}$ pour cette longueur d'onde. Par ailleurs, il doit être signalé que dans le cas du passage au travers des diamants, les rayons X ont plus de matière à traverser (5 mm contre 3 mm pour le béryllium) et la diffusion incohérente est beaucoup plus élevée pour le diamant que pour le béryllium^[34].

La forme cylindrique du joint de béryllium entraîne, comme le montre la figure II.8, une absorption homogène dans le plan équatorial suivant une rotation de 360° autour de l'axe vertical (φ) de la cellule. Les intensités collectées ne nécessiteront pas, par conséquent, de correction spéciale en fonction de cet angle de rotation de la cellule.

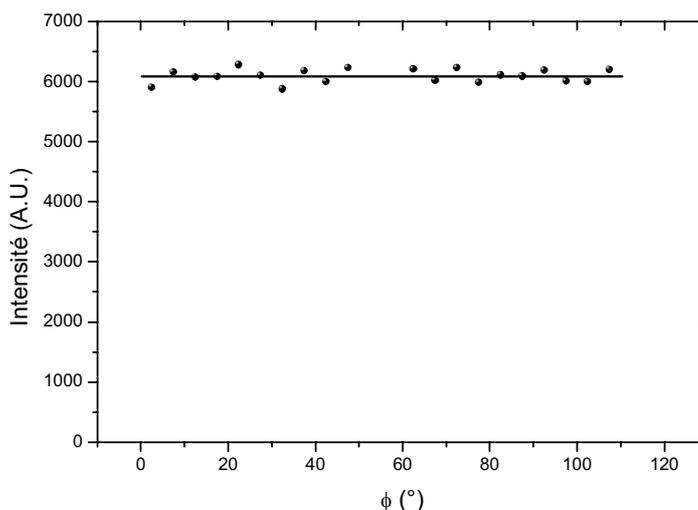


figure II.8. Intensité du faisceau direct en fonction de ϕ , l'angle de rotation de la cellule sur elle-même.

Enfin, il doit être signalé que les propriétés mécaniques du joint de béryllium (métal fritté) limite son utilisation à 3,5 GPa. Toutefois, rappelons que le domaine 0 – 3,5 GPa est parfaitement adapté à l'étude des matériaux moléculaires.

- *Avantages liés à l'utilisation du diméthylglyoxime de nickel comme témoin de pression*

Le complexe diméthylglyoxime de nickel utilisé pour mesurer la pression est déposé sur l'enclume mobile en couche mince par sublimation sous pression réduite. Par cette méthode le film obtenu est amorphe et n'entraîne, par conséquent, aucune diffraction du faisceau de rayon X pouvant se superposer à celle de l'échantillon. Ceci est un avantage par rapport à l'utilisation du rubis comme témoin de pression.

II.1.2 - Adaptation à un détecteur bidimensionnel de type CCD, difficultés et solutions

Initialement, les expériences de diffraction des rayons X sous pression étaient conduites sur un diffractomètre 3 cercles non automatique à détecteur ponctuel. Les manipulations étaient en conséquence longues et fastidieuses. Afin d'améliorer à la fois la

faisabilité, le temps et la sensibilité de la méthode, il nous est apparu essentiel d'adapter ce système à un diffractomètre utilisant un détecteur bidimensionnel de type CCD.

L'utilisation de ce type de détecteur, apparu dans les années 60, s'est développée à la fin des années 90 dans le domaine de la diffraction des rayons X. Sa sensibilité, beaucoup plus grande que les autres détecteurs et la possibilité de collecte en deux dimensions spatiales, accroissant la rapidité d'acquisition, en font le détecteur idéal pour les composés ayant un faible pouvoir diffractant.

II.1.2.1 - Encombrement de la cellule

L'une des premières difficultés rencontrée lors de l'utilisation d'un tel dispositif concerne l'encombrement créé par la cellule de pression installée sur le goniomètre (figure II.9). Cet encombrement entraîne un éloignement de l'échantillon par rapport au détecteur et impose nécessairement la collecte des intensités en incidence normale, c'est-à-dire à κ fixe égal à 0° , afin que l'axe vertical de la cellule soit toujours confondu avec l'axe φ du goniomètre.

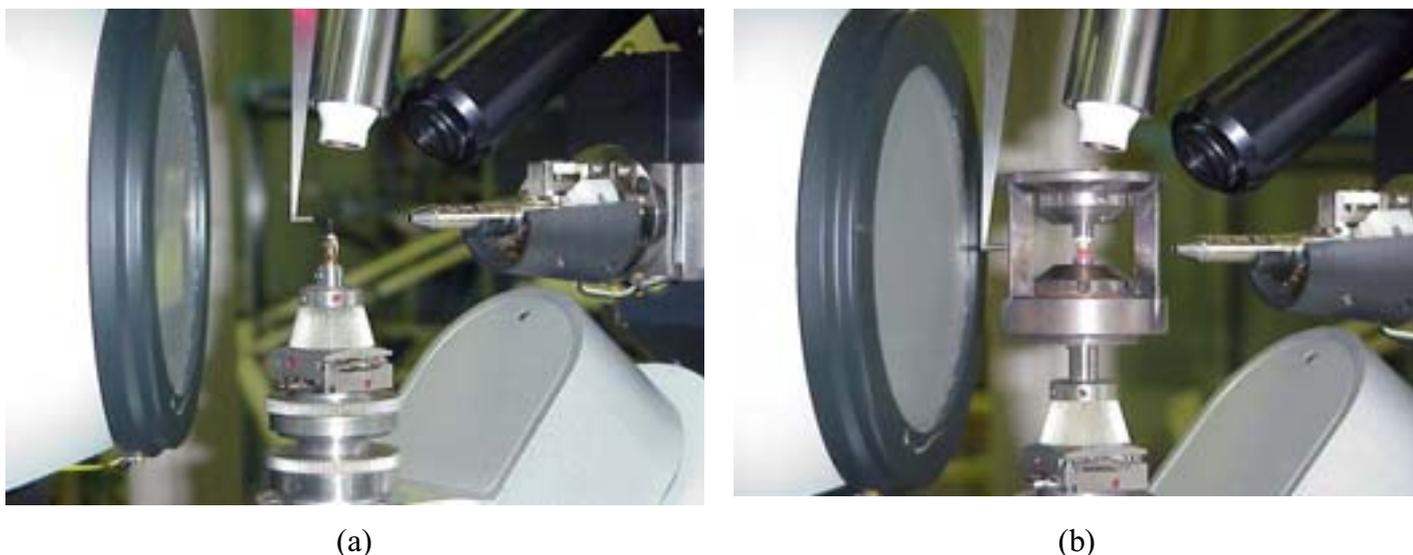


figure II.9. Encombrement de la cellule de pression sur le diffractomètre NONIUS κ -CCD. Vue d'une expérience classique (a) et d'une expérience avec la cellule de pression (b).

Cette géométrie minimise les risques de collision ainsi que les risques de défaut de centrage du cristal entraînés par le fléchissement de l'ensemble tête goniométrique / cellule de

pression. Un inconvénient majeur, néanmoins, est que cette géométrie exclue de la collecte une partie de l'espace réciproque. Cet espace inaccessible reste cependant réduit en particulier pour les cristaux ayant des symétries élevées ($< 10\%$ de l'espace réciproque total dans le cas d'un cristal de symétrie cubique).

II.1.2.2 - Centrage de l'échantillon dans le faisceau de rayons X

Une fois la cellule montée sur le goniomètre, la première étape de l'expérience de diffraction consiste à centrer le cristal à l'intérieur du faisceau de rayons X. Cette étape devient ici particulièrement délicate puisqu'il est impossible d'apercevoir le cristal à l'intérieur de la cellule. Par ailleurs, l'utilisation de la caméra est également exclue en raison de sa position sur cet appareil (NONIUS κ -CCD). La procédure que nous avons mise en place afin de résoudre ce problème est constituée des étapes suivantes :

- Centrer une bille de métal montée sur une tête goniométrique classique grâce à la caméra de centrage du diffractomètre.
- Positionner une lunette amovible sur le diffractomètre de façon à observer la bille horizontalement et placer la lunette de façon à ce que la bille apparaisse à la croisée du réticule. Cette opération permet de régler parfaitement la lunette sur la coïncidence des axes du diffractomètre.
- Remplacer la bille de métal par la cellule et centrer le joint de béryllium grâce à la lunette amovible. Ainsi, si le positionnement du cristal dans la cellule est correct (voir annexe 3) l'échantillon se trouve proche de sa position idéale.
- Enfin, affiner définitivement la position de l'échantillon, en suivant l'évolution de l'intensité de certaines réflexions en fonction du déplacement de la cellule sur les deux axes perpendiculaires de la tête goniométrique. La figure II.10 montre le résultat obtenu pour le centrage suivant l'une de ces deux directions.

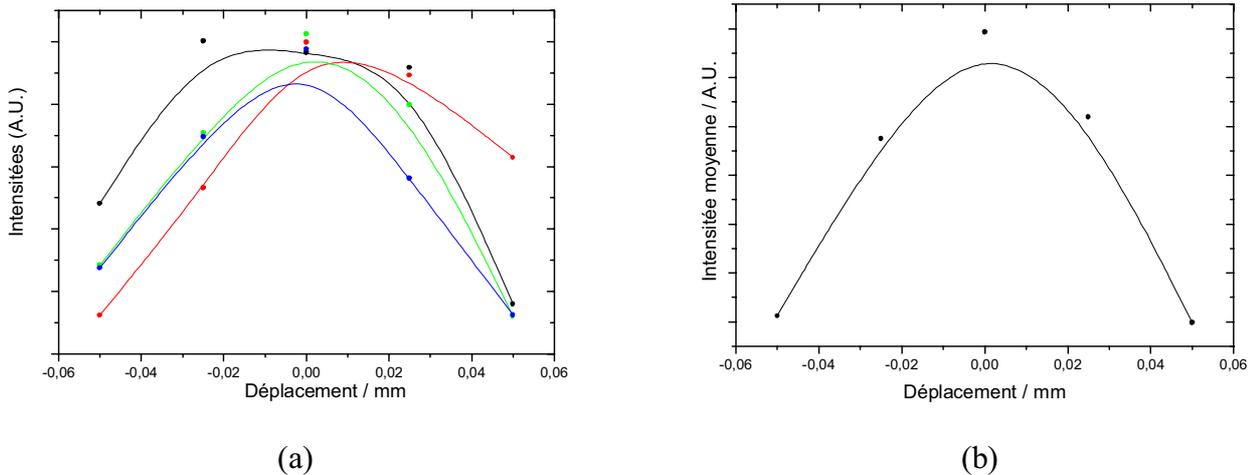


figure II.10. Suivi des intensités de plusieurs réflexions (a) et valeur moyenne (b) en fonction de l'écart à la position idéale suivant l'un des deux axes d'une tête goniométrique.

II.1.2.3 - Difficultés liées au traitement de l'image CCD.

Le traitement des données sur un diffractomètre κ -CCD s'effectue par analyse des images enregistrées par le détecteur CCD en trois dimensions (2 dimensions spatiales et l'intensité). L'utilisation de la cellule de pression va entraîner des artefacts inhabituels qui perturberont le logiciel traitant les images. Les conséquences principales seront une mauvaise indexation des pics de diffraction et une intégration des intensités erronée.

Les principaux artefacts entraînés par la cellule de pression sont représentés sur la figure II.11.

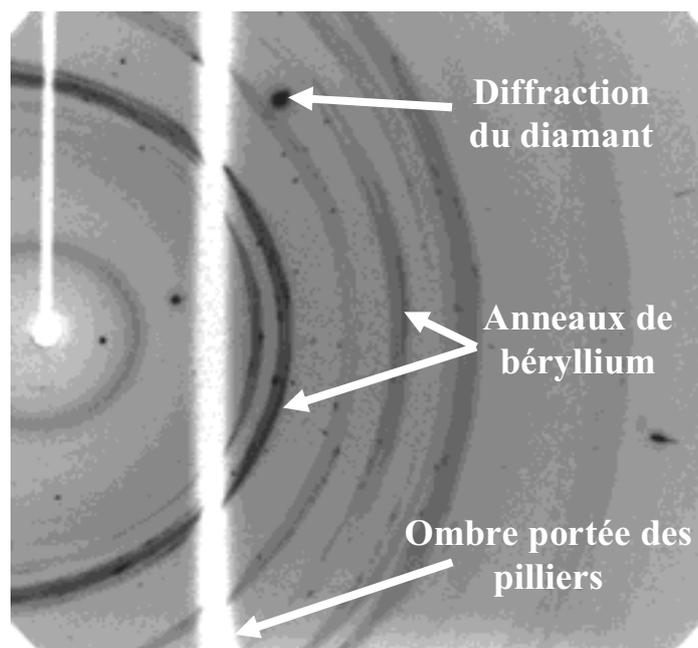


figure II.11. Image de diffraction obtenue avec utilisation de la cellule de pression.

La diffraction intense des enclumes de diamant pose uniquement un problème d'indexation. Si l'indexation des pics de diffraction est correcte, les réflexions du diamant ne sont jamais intégrées lors du traitement des données. En effet, ces réflexions sont peu nombreuses, leurs positions en angle de Bragg sont connues (groupe Fd3m, $a = 3,567 \text{ \AA}$) et leur forte intensité ne permet aucune ambiguïté.

La seconde difficulté concerne le joint de béryllium. Ce dernier, étant un métal polycristallin, produit une figure de diffraction typique des poudres cristallisées. Ceci se traduit par l'apparition d'anneaux correspondant à l'intersection des cônes de diffraction du métal avec le détecteur. Ces anneaux et en particulier, le plus intense, entraîneront des problèmes d'indexation.

Enfin, l'artéfact le plus gênant concerne la présence des piliers de la cellule qui affecte directement la mesure des intensités. Ce problème peut être appréhendé en subdivisant les effets en deux catégories.

La première apparaît lorsque le pilier occulte le faisceau X direct. La conséquence est que l'ensemble des réflexions mesurées sur les images correspondantes ont une intensité nulle. La solution consiste à éviter de collecter les zones correspondant au passage des piliers devant le faisceau direct. Ces passages sont au nombre de trois (un par pilier) et représentent chacun une largeur de 6° de rotation autour de l'axe vertical φ . Ainsi, une collecte complète représentant un tour complet autour de l'axe φ , ne correspondra en réalité qu'à un angle de 342° .

Le second problème est lié au passage du pilier devant le détecteur. La conséquence est l'apparition d'une ombre sur une partie de l'image de diffraction (figure II.11). Cette ombre va avoir un effet plus ou moins prononcé sur la mesure de l'intensité d'une réflexion. Deux cas peuvent alors se présenter. En premier, un pilier peut cacher partiellement une réflexion lors du balayage, l'intensité mesurée est alors inférieure à la réalité. Le second cas apparaît lorsqu'une réflexion se trouve sur la zone occultée en permanence par le pilier (zone blanche de la figure II.11) ou exactement au même endroit que le pilier lors du balayage. Dans ce cas son intensité sera mesurée comme nulle. La résolution de ces problèmes impose un traitement des données après collecte.

II.1.2.4 - Indexation des pics de diffraction et obtention de la maille cristalline.

Lors de la recherche de la maille cristalline, le programme d'indexation est perturbé par la présence des anneaux de béryllium et des réflexions du diamant. Ceci se traduit par une mauvaise identification des pics lors de l'indexation en mode automatique (figure II.12). La conséquence la plus courante est la non indexation, ou l'aboutissement à une maille aberrante.

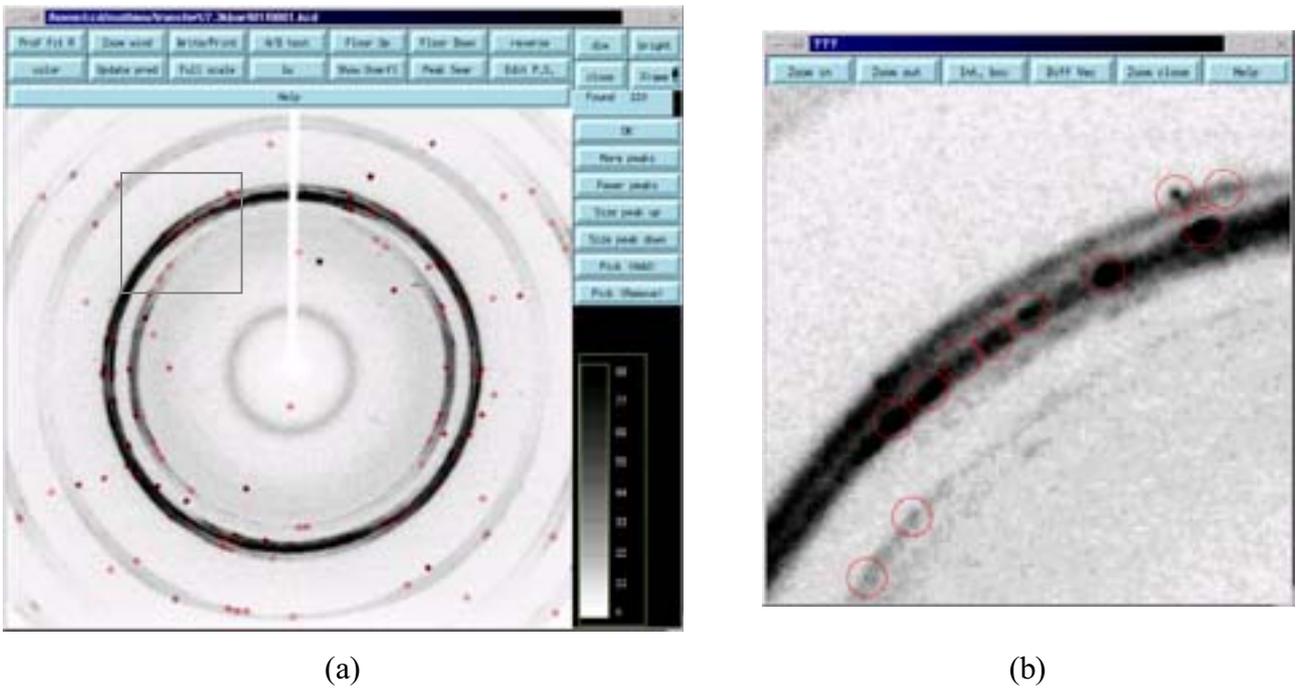
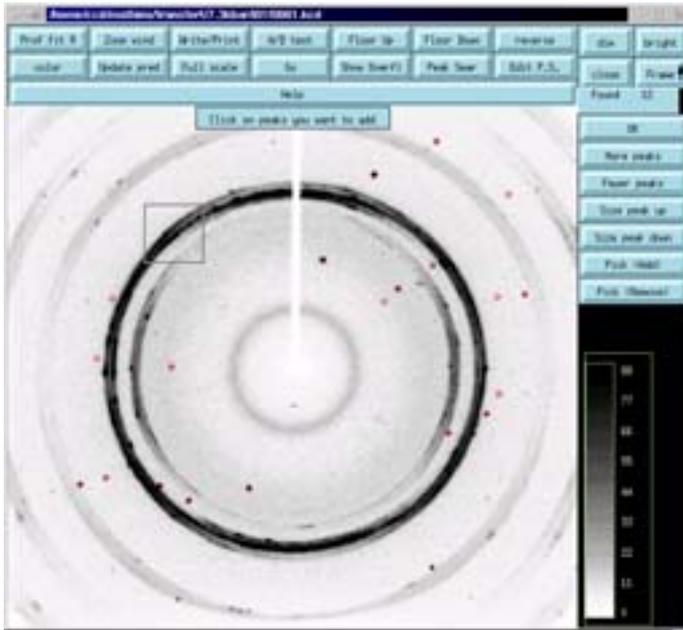
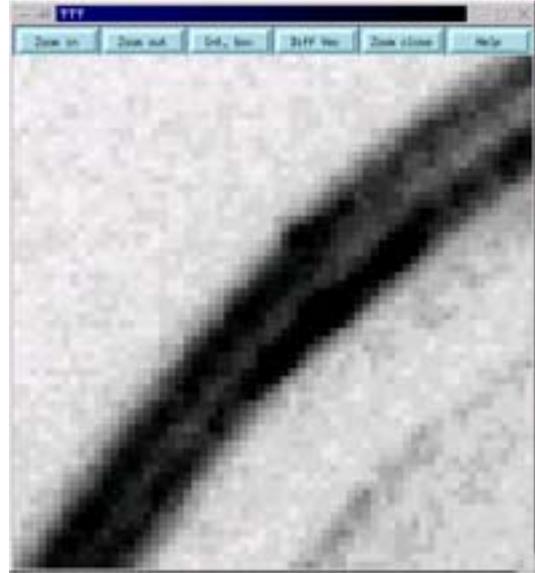


figure II.12. Indexation automatique des pics de diffraction. Vue d'ensemble (a) et zoom sur l'anneau de béryllium le plus intense (b).

Pour remédier à ce problème les pics mal identifiés sont éliminés (figure II.13). L'affinement de la maille s'effectue alors sur les réflexions choisies. L'obtention d'une maille correcte permettra par la suite d'éviter l'indexation des éventuelles tâches de diffraction dues aux enclumes diamant, ainsi que celles dues aux orientations préférentielles dans le joint de béryllium parfois présentes dans les anneaux de diffraction du métal.



(a)



(b)

figure II.13. Indexation des pics de diffraction une fois les pics erronés éliminés manuellement. Vue d'ensemble (a) et zoom sur l'anneau de béryllium le plus intense (b).

II.1.2.5 - Correction des données après collecte

Le traitement des données après collecte repose sur une analyse de l'intensité des réflexions homologues. En effet, dans un cristal, pour des raisons de symétrie, certaines réflexions ne sont pas indépendantes et doivent avoir la même intensité. Ainsi, par exemple, dans le cas d'un cristal orthorhombique, les réflexions équivalentes ou homologues sont : $hkl, \bar{h}kl, h\bar{k}l, hkl\bar{}$, ainsi que les paires de Friedel, c'est-à-dire les réflexions opposées par un centre de symétrie qui doivent avoir la même intensité : $\bar{h}\bar{k}\bar{l}, h\bar{k}\bar{l}, \bar{h}k\bar{l}$ et hkl , respectivement.

Cette relation permet d'identifier les réflexions dont les intensités ont été mal mesurées en raison de la présence d'un pilier. Ces dernières sont en conséquence éliminées par comparaison avec les réflexions homologues.

C'est dans cet esprit que le programme « *CorrigePression* » a été écrit. Ce programme analyse le fichier contenant les réflexions et leur intensité et génère un fichier supplémentaire contenant uniquement les réflexions mesurées correctement. L'organigramme présentant le principe général ainsi qu'une description détaillée du programme sont fournis en annexe 4.

Une correction complémentaire peut être effectuée après la collecte des intensités. Il s'agit, cette fois-ci de corriger les effets entraînés par le joint de béryllium. Ces corrections concernent essentiellement deux effets, l'effet dû à l'anneau de diffraction le plus intense du béryllium et l'effet de l'absorption inhomogène du joint suivant l'angle ν (figure II.14).

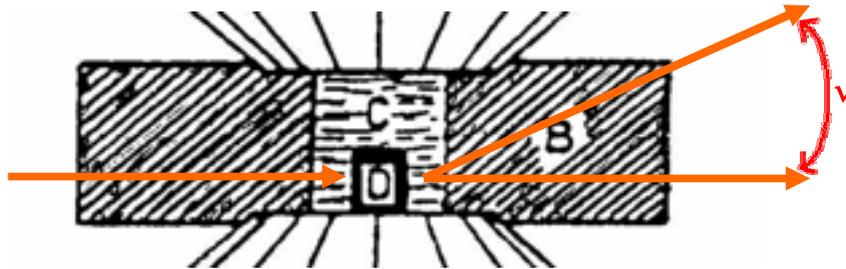


figure II.14. Représentation schématique de la quantité de matière traversée par le faisceau X en fonction de l'angle ν dans le joint de béryllium.

Les réflexions positionnées sur l'anneau le plus intense de diffraction du béryllium peuvent être éliminées. En effet, cet anneau apparaissant à un angle θ fixe, la zone d'exclusion représente les réflexions ayant un angle de Bragg similaire. La taille du domaine d'exclusion dépend alors de la largeur de l'anneau considéré. Afin de pouvoir corriger un fichier du type de ceux utilisés par le programme SHELX^[40], contenant uniquement les réflexions, leur intensité et l'écart type sur ces intensités, il est nécessaire de connaître la matrice d'orientation $\mathbf{A} = \mathbf{UB}^{[41]}$, afin de pouvoir calculer l'angle de Bragg de chacune des réflexions $h k l$.

La matrice d'orientation \mathbf{A} contient les informations relatives à la fois à l'orientation du réseau réciproque dans un repère fixe attaché au laboratoire (matrice \mathbf{U}), ainsi que les positions des réflexions d'indice h, k et l dans le repère cristallin (matrice réticulaire \mathbf{B}). Ainsi la matrice $\mathbf{A} = \mathbf{UB}$ permet de connaître directement la valeur des coordonnées cartésiennes d'une réflexion x, y et z dans le repère attaché au laboratoire, à partir de la valeur des indices h, k et l de cette réflexion exprimée dans le réseau réciproque défini par les paramètres $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*$ et γ^* . La transformation des coordonnées réciproques $h k l$, en coordonnées cartésiennes x, y, z est donnée selon l'expression (II.4)^[41, 42].

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \text{ soit } \mathbf{X} = \mathbf{A.H} \quad (\text{II.4})$$

Cette relation permet de calculer les différents angles utilisés par la suite pour effectuer les corrections. La valeur de l'angle de Bragg, par exemple, est donnée par la relation suivante où λ représente la longueur d'onde utilisée (ici $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) :

$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}}{2} \text{ soit } \theta = \arcsin \frac{\lambda \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}}{2} \quad (\text{II.5})$$

Cette relation (II.5) nous permet donc d'obtenir l'angle de Bragg pour chacune des réflexions et d'estimer de cette manière si elle est située ou non sur l'anneau de béryllium. Dans l'affirmative, elle pourra être supprimée.

La matrice d'orientation du cristal nous renseigne également sur la valeur de l'angle ν , défini plus haut dans le texte, pour chacune des réflexions.

En incidence normale, la valeur de l'angle ν peut être aisément calculée à partir de la seule coordonnée z (équation(II.6))^[42].

$$\sin \nu = \lambda z \text{ soit } \nu = \arcsin(\lambda z) \quad (\text{II.6})$$

La connaissance de l'angle ν pour chacune des réflexions permet de réaliser les corrections nécessaires liées à l'absorption du joint de béryllium. Dans ce dernier cas, il ne s'agit plus de supprimer les intensités mal mesurées, mais d'appliquer un facteur d'échelle pour compenser la différence d'absorption du joint en fonction de l'angle ν . Le processus requiert alors plusieurs étapes :

- Calculer la valeur de cet angle pour chacune des réflexions grâce à l'équation (II.6).
- Rassembler les réflexions par groupe ayant un angle ν proche et leur affecter un numéro de groupe pour les identifier (Batch number).

- Calculer, dans chaque groupe, les facteurs de structures normalisés (E), puis la moyenne du carré des facteurs de structures normalisés ($\langle E^2 \rangle$), qui dans le cas idéal, doit être égale à 1^[43].
- Calculer les facteurs d'échelle de façon à ramener la valeur moyenne $\langle E^2 \rangle$ à 1.
- Ecrire le numéro de groupe (Batch number) correspondant à chaque réflexion dans le fichier *.hkl regroupant les intensités mesurées.
- Ajouter l'instruction BASF dans le fichier instruction de SHELX suivi des facteurs d'échelle correspondant à chaque numéro de groupe (Batch number). Ces facteurs d'échelle pourront alors être modifiés par le programme lors de l'affinement de la structure.

Un programme informatique réalisant ces diverses étapes a été écrit. Ce programme génère un fichier contenant les intensités rassemblées par groupe. Le fichier obtenu est interprétable par le programme SHELX.

L'organigramme résumant le principe d'action de ce programme (« *AngleNu* ») ainsi qu'une description détaillée de son utilisation sont présentés dans l'annexe 4.

II.2 - Exemple d'étude sur un complexe à transition de spin du Manganèse(III)

Afin de tester l'efficacité de l'ensemble de ces corrections, nous avons choisi d'étudier la structure cristalline sous pression d'un complexe moléculaire dont la structure cristalline à température ambiante et les propriétés magnétiques sont connues. Par ailleurs, afin d'optimiser certaines étapes, le composé sélectionné devait remplir les deux conditions suivantes :

- La forme et la taille du cristal devaient faciliter son positionnement dans la cavité haute pression de la cellule décrite au paragraphe précédent.
- Le composé devait présenter un système cristallin possédant une symétrie élevée afin de multiplier les réflexions homologues nécessaire à la correction des données.

Le composé choisi a donc été le complexe du manganèse(III), $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tris}(1-(2\text{-azoly})-2\text{-azabuten-4-yl})\text{amine})]$ ou $[\text{Mn}(\text{TRP})]$ (figure II.15). Ce dérivé cristallise dans le système cubique. Par ailleurs, ce composé produit de petits cristaux de forme pyramidale dont les dimensions et la morphologie permettent aisément le dépôt sur l'enclume mobile à l'intérieur de la cavité haute pression. L'échantillon étudié a été synthétisé par Yann Garcia (Université de Louvain – Belgique)^[44, 45].

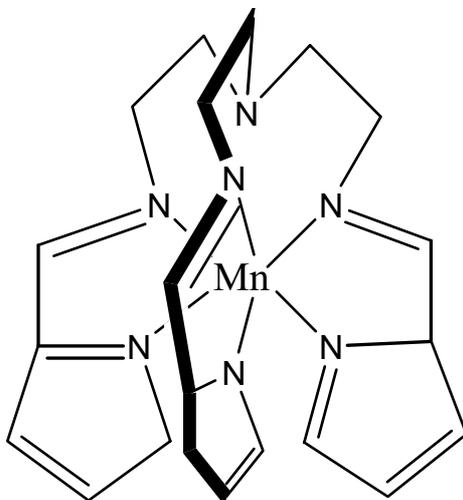


figure II.15. Vue schématique du complexe $[\text{Mn}(\text{TRP})]$.

En plus de remplir les deux conditions énoncées précédemment, le complexe [Mn(TRP)] subit une transition de spin à 44 K^[44, 45] ce qui le rend encore plus attractif dans le contexte de l'étude structurale sous pression de matériaux à transition de spin.

II.2.1 - Transition de spin thermique de [Mn(TRP)]

Le complexe [Mn(TRP)] a été étudié au début des années 80 et a révélé, à très basse température (44 K), la présence d'une transition d'un état haut spin $S = 2$, où l'ion manganèse a la configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^1$, vers un état bas spin $S = 1$, où l'ion manganèse adopte la configuration électronique $t_{2g}^4 e_g^0$ ^[45]. Ce complexe a ainsi constitué le premier exemple de conversion de spin dans le manganèse(III). Rappelons que de façon générale le champ cristallin des complexes du manganèse est faible et que, par conséquent, l'état haut spin est conservé même à très basse température. La figure II.16 rapporte l'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le complexe [Mn(TRP)]. Cette courbe démontre clairement la présence d'une transition d'un état haut spin $S = 2$ vers un état bas spin $S = 1$ autour d'une température de 44 K.

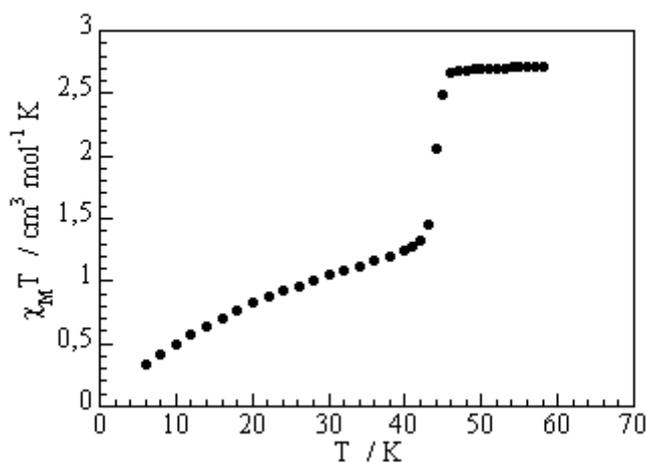


figure II.16. Propriétés magnétique du complexe [Mn(TRP)]^[44]

Suite à cette étude, des expériences réalisées sous champ magnétique intense (23 T) ont montré qu'il était possible de stabiliser l'état haut spin de ce complexe jusqu'à 42 K^[44]. Cependant à notre connaissance, il n'existe à ce jour aucune étude d'un effet de pression sur les propriétés magnétiques de ce composé. L'objectif de ce travail est d'une part effectuer la

mise au point des diverses corrections citées plus haut, et d'autre part d'étudier le comportement structural de ce matériau sous l'effet d'une pression hydrostatique.

II.2.2 - Structures cristallines des états haut spin et bas spin.

Rappelons que la structure cristalline du complexe [Mn(TRP)] ($\text{MnC}_{21}\text{N}_7\text{H}_{24}$) avait été préalablement décrite à température ambiante. Ce complexe cristallise à 293 K dans le groupe d'espace cubique $I\bar{4}3d$ avec un paramètre de maille $a = 20,309(6) \text{ \AA}$ ($R = 5,9 \%$)^[45]. Toutefois, la précision de la structure cristalline étant insuffisante au regard de notre problématique, nous avons repris l'ensemble du travail à température ambiante. Le paramètre de maille que nous avons obtenu est légèrement inférieur à celui préalablement décrit : $a = 20,282(5) \text{ \AA}$. Il correspond à un volume de $8343(6) \text{ \AA}^3$. La structure obtenue est de meilleure qualité ($R = 3,2 \%$) (tableau II.2). L'unité asymétrique comprend $\frac{1}{3}$ de la molécule (figure II.17) et le groupe d'espace, $I\bar{4}3d$, comprend 48 positions équivalentes par symétrie. La maille est donc constituée de 16 molécules. La structure du complexe [Mn(TRP)], comme son homologue du fer(III)^[46], est caractérisé par la présence d'un axe de rotation d'ordre 3 passant par l'ion métallique central et l'azote terminal réunissant les trois parties du ligand TRP. Ainsi, les 3 branches du ligand sont parfaitement identiques d'un point de vue structural. L'empilement moléculaire du réseau repose sur des interactions de type Van der Waals entre les ligands TRP de molécules voisines dans les trois directions de l'espace (figure II.18). Nous avons, par la suite, résolu les structures cristallines de ce complexe de part et d'autre de la température de transition de spin, c'est-à-dire à 60 K dans l'état haut spin et à 30 K dans l'état bas spin. Ces expériences à très basse température ont été réalisées à l'université de Durham (UK) sur un diffractomètre BRUCKER-SMART CCD équipé d'un cryostat à jet d'hélium (HELIX, Oxford cryosystems). Les données relatives à la résolution de ces structures sont regroupées dans le tableau II.2 et serviront de comparaison avec les structures obtenues sous pression.

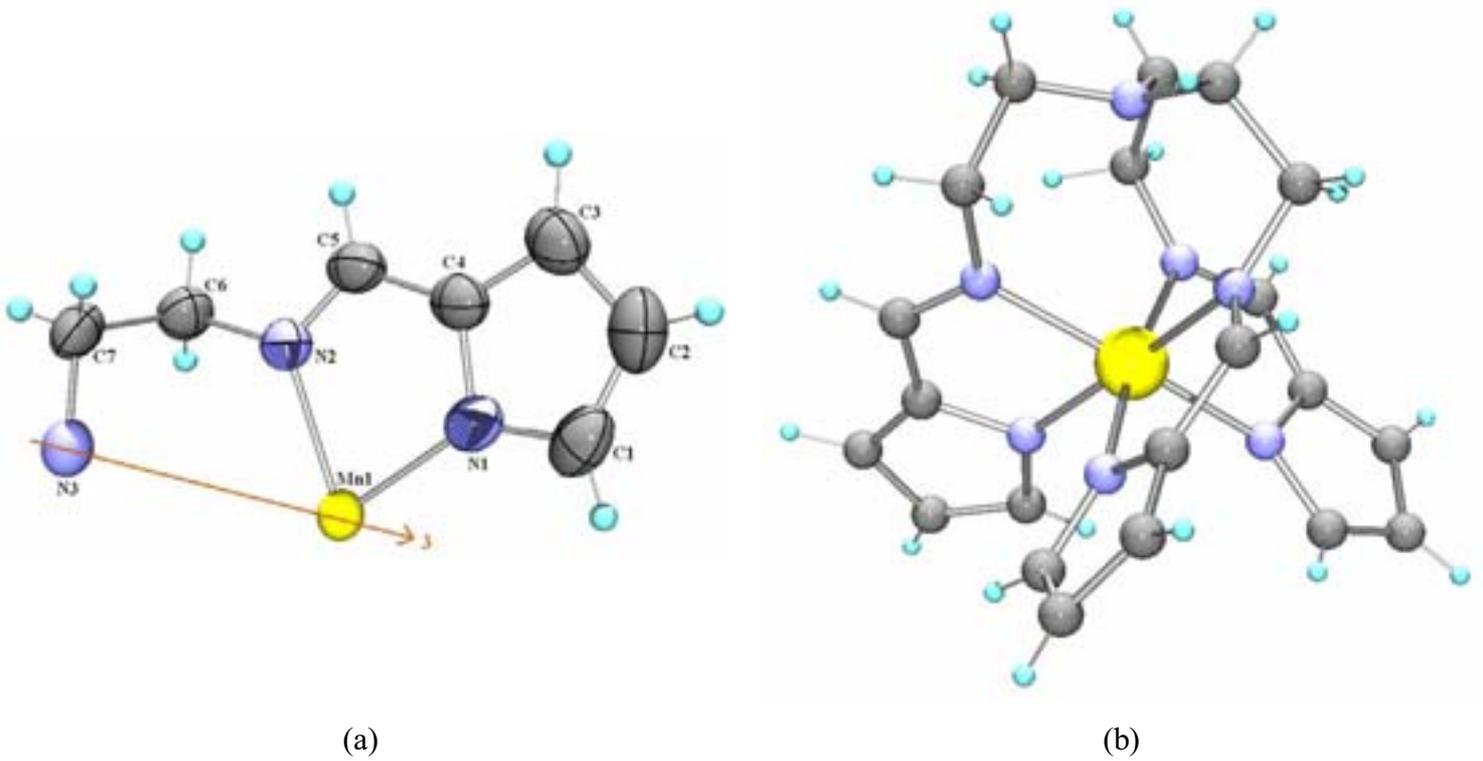


figure II.17. Structure moléculaire du complexe [Mn(TRP)] à 293 K, vue de l'unité asymétrique (a) et aperçu de la molécule complète (b).

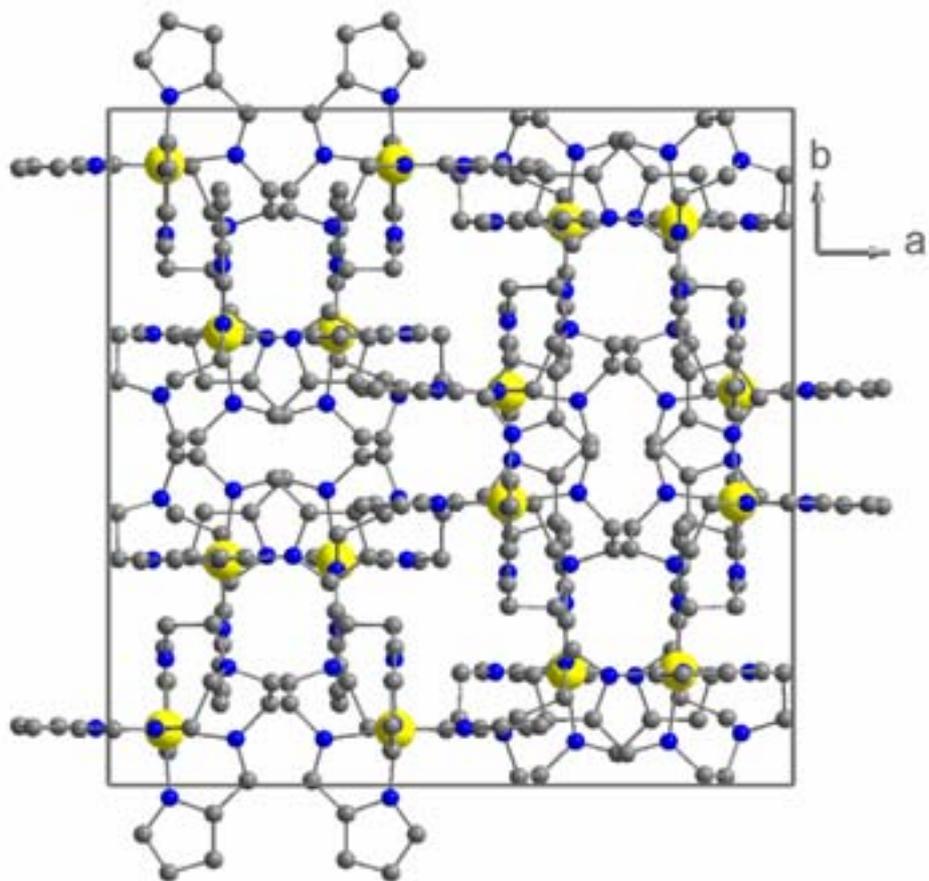


figure II.18. Aperçu de la maille du complexe [Mn(TRP)]

Formule chimique	MnC ₂₁ N ₇ H ₂₄		
T (K)	293	60	30
Etat de spin	HS	HS	BS
Dimensions du cristal (mm ³)	0,10 × 0,10 × 0,10		
Système	Cubique	Cubique	Cubique
Groupe d'espace	<i>I</i> $\bar{4}3d$	<i>I</i> $\bar{4}3d$	<i>I</i> $\bar{4}3d$
a (Å)	20,282(5)	20,101(4)	19,958(1)
V (Å ³)	8343(6)	8121(1)	7949(1)
Diffractomètre	Nonius κ -CCD	BRUCKER SMART CCD	
Type de scan	ω / φ	ω	ω
Radiation	Mo K α	Mo K α	Mo K α
μ mm ⁻¹	0,66	0,67	0,69
Domaine angulaire θ (°)	2,46 / 25,00	3,20 / 27,41	3,23 / 27,45
h min/max	-24 / 24	-25 / 25	-25 / 25
k min/max	-24 / 24	-25 / 25	-21 / 25
l min/max	-24 / 24	-21 / 25	-25 / 25
Réfl. Collectées	26617	17855	20992
Réfl. Indépendantes. (R_{int})	1234 (0,050)	1513 (0,060)	1488 (0,064)
Réfl. Observées. (seuil : I / $\sigma(I)$)	1106 (2)	1410 (2)	1430 (2)
Nb. Paramètres	120*	88	88
R_{obs} (all)	0,032 (0,058)	0,033 (0,038)	0,033 (0,035)
wR2 / F ² (all)	0,082 (0,136)	0,076 (0,078)	0,078 (0,078)
S	1,366	1,081	1,181
(Δ/σ) _{max}	0,000	0,000	0,000
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ (e ⁻ ·Å ⁻³)	0,60 / -0,97	0,21 / -0,29	0,34 / -0,39

tableau II.2 Données cristallographiques du complexe [Mn(TRP)] à 293, 60 et 30 K. (*) Les positions des atomes d'hydrogène ont été affinées.

A 60 et 30 K, la structure cristalline diffère peu, en première approximation, de celle obtenue à température ambiante ; l'empilement moléculaire peut donc être décrit de façon similaire. La contraction de la maille cristalline entre 60 et 30 K (172 Å³) est presque aussi importante qu'entre 293 et 60 K (222 Å³) (tableau II.2). Les principales modifications structurales entraînées par la transition de spin vont se situer autour de l'environnement de

l'ion métallique. Une diminution des longueurs de liaisons Mn – N est, par exemple, attendue. Cependant, le peuplement des orbitales e_g antiliantes dans l'état haut spin étant moins important pour le Mn(III) que pour le Fe(II) (un électron au lieu de deux), la contraction des distances Mn – N lors du passage de l'état haut spin vers l'état bas spin est attendue moins importante que dans le cas du Fe(II). Cette hypothèse peut être confirmée par l'examen du tableau II.3, qui rassemble les renseignements concernant la géométrie de l'octaèdre Mn-N₆ pour le complexe [Mn(TRP)] dans l'état haut spin et dans l'état bas spin. Les distances métal – ligand apparaissent effectivement plus longues dans l'état haut spin que dans l'état bas spin avec une différence haut spin / bas spin moins marquée que dans le cas du Fe(II). En conséquence la différence dans la distorsion de l'octaèdre Mn-N₆, qui apparaît légèrement plus régulier dans l'état bas spin, est également bien moins marqué que dans le cas du Fe(II).

Température (K)	293	60	30
$d_{\text{Mn-N1}}$ (Å)	2,052(2)	2,054(2)	1,975(2)
$d_{\text{Mn-N2}}$ (Å)	2,127(2)	2,125(2)	2,027(2)
$\langle d_{\text{Mn-N}} \rangle$ (Å)	2,090(2)	2,089(2)	2,001(2)
Etat de spin	HS	HS	BS
$\angle \text{N2} - \text{Mn1} - \text{N2}'$ (°)	96,92(1)	96,94(1)	97,30(1)
$\angle \text{N1} - \text{Mn1} - \text{N1}'$ (°)	95,15(1)	95,28(1)	93,52(1)
$\angle \text{N1} - \text{Mn} - \text{N2}'$ (°)	90,04(1)	89,71(1)	88,96(1)
$\angle \text{N1} - \text{Mn} - \text{N2}$ (°)	78,34(1)	78,49(1)	80,40(1)

tableau II.3 Environnement du Manganèse dans le complexe [Mn(TRP)], suivant la température.

L'opération de symétrie pour N1' et N2' correspond à l'axe 3 (x, y, z → y, z, x).

Il peut être constaté que les modifications structurales entraînées par la transition de spin de l'ion Mn(III) interviennent, comme dans le cas du Fe(II), essentiellement autour de la sphère de coordination du métal. Cependant l'amplitude des modifications étant beaucoup moins importante dans le cas de l'ion Mn(III), il sera parfois difficile de conclure quant à l'état de spin du système en se basant uniquement sur des critères structuraux. Cette dernière remarque peut être encore accentuée lorsque la conversion est incomplète et que les deux états de spin coexistent dans les conditions expérimentales choisies.

II.2.3 - Etude structurale de [Mn(TRP)] sous pression.

II.2.3.1 - Structure cristalline à 0,16 GPa

La mise sous pression du cristal s'effectue suivant le protocole décrit dans l'annexe 3. Dans un premier temps la pression appliquée au cristal correspond à la pression minimum nécessaire au maintien du fluide transmetteur de pression à l'intérieur du dispositif, soit 0,16 GPa dans cette expérience. Une collecte des intensités diffractées est alors réalisée puis la pression est contrôlée à nouveau afin de s'assurer de la stabilité des conditions expérimentales.

Une fois les diverses corrections réalisées la structure a pu être obtenue et les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau II.4.

La structure cristalline obtenue est de qualité assez bonne au regard du facteur de reliabilité R relativement faible (4,6 %). De plus, le nombre de réflexions indépendantes représente ~ 4 fois le nombre de paramètres à affiner ce qui dans les conditions de collecte particulières imposées par la cellule de pression est tout à fait raisonnable. La structure cristalline ainsi obtenue révèle une conformation moléculaire et un empilement du réseau proche de celui obtenu à pression atmosphérique.

II.2.3.2 - Structure cristalline à 1,00 GPa

Par la suite le cristal a été pressé à 1,00(5) GPa. La structure obtenue (tableau II.4) est d'une qualité satisfaisante (R = 3.9 %). La structure cristalline peut être décrite, comme dans le cas précédent, sur la base de celle déjà obtenue à pression atmosphérique, la conformation de la molécule et l'empilement moléculaire restant, là encore, très similaires.

Formule chimique	MnC ₂₁ N ₇ H ₂₄	
P (GPa)	0,16(5)	1,00(5)
Etat de spin	HS	HS
Dimensions du cristal (mm ³)	0,10 × 0,10 × 0,10	
Système	Cubique	Cubique
Groupe d'espace	$I\bar{4}3d$	$I\bar{4}3d$
a (Å)	20,215(4)	19,784(1)
V (Å ³)	8261(5)	7744(1)
Diffractomètre	Nonius κ-CCD	
Type de scan	φ	φ
Radiation	Mo Kα	Mo Kα
μ mm ⁻¹	0,66	0,71
Domaine angulaire θ (°)	6,22 / 20,80	2,52 / 21,92
h min/max	4 / 20	2 / 20
k min/max	0 / 14	0 / 14
l min/max	0 / 11	0 / 12
Réfl. Collectées	10445	10558
Réfl. Indépendantes. (R _{int})	359 (0.113)	407 (0.067)
Réfl. Observées. (seuil : I / σ(I))	217 (2)	227 (2)
Nb. Paramètres	93*	93*
R _{obs} (all)	0,046 (0,114)	0,039 (0,112)
wR2 / F ² (all)	0,108 (0,133)	0,086 (0,118)
S	0,647	0,542
(Δ/σ) _{max}	0,000	0,000
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e ⁻ ·Å ⁻³)	0,17 / -0,15	0,27 / -0,16

tableau II.4 Données cristallographiques du complexe [Mn(TRP)] à 293 K soumis à une pression de 0,16 et 1, 00 GPa. (*) : Les facteurs d'échelles constituent 5 paramètres supplémentaires.

II.2.3.3 - Effet de la pression sur le complexe [Mn(TRP)]

Afin d'identifier la présence ou non d'une transition de spin induite par la pression en se basant sur des critères structuraux, deux outils s'offrent à nous.

Le premier consiste à réaliser un suivi des paramètres de maille en fonction de la pression. Dans ce cas, la transition de spin devrait être accompagnée d'une rupture de pente sur la courbe décrivant l'évolution du paramètre de maille en fonction de la pression.

L'observation de cette rupture de pente nécessite cependant que la transition de spin s'effectue sur un intervalle de pression réduit.

Le second consiste à observer plus en détails les structures obtenues et en particulier, à analyser l'évolution structurale de la sphère de coordination du métal central. Une transition haut spin / bas spin devrait être aisément repérable grâce, par exemple, à l'observation d'un raccourcissement des distances Mn-N et à la convergence de l'octaèdre de coordination Mn-N₆ vers une symétrie plus régulière.

➤ *Suivi des paramètres de maille*

Un suivi du paramètre de la maille cubique de [Mn(TRP)] a pu être réalisé sur l'intervalle de pression 0 – 1,5 GPa. L'allure de la courbe obtenue révèle une très forte contraction de la maille sous l'effet de la pression (figure II.19).

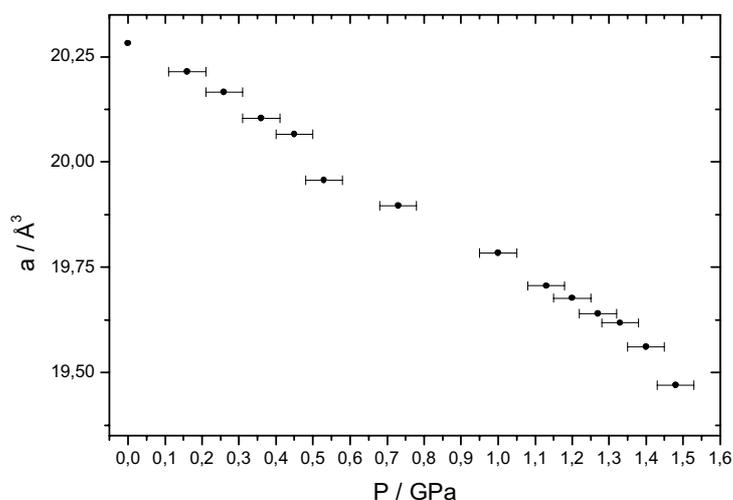


figure II.19. Evolution du paramètre de maille de [Mn(TRP)] en fonction de la pression.

La première remarque concerne la réduction du volume de la maille. Une contraction importante (82 Å³) apparaît dès 0,16 GPa. A 0,53 GPa le volume de maille représente environ 7950 Å³. Ce volume correspond à la valeur connue pour ce complexe à 30 K sous pression atmosphérique. Ce résultat semble confirmer les précédentes observations suivant lesquelles la contraction volumique de composés moléculaires à très basse température (10 K), équivaut à la contraction volumique imposée par une pression de 0,5 à 0,6 GPa^[1, 35, 47].

Pour des pressions plus importantes, la contraction de la maille cristalline se poursuit pour atteindre une valeur considérable ($\Delta V = 599 \text{ \AA}^3$) à 1,00 GPa qui dépasse de beaucoup la contraction associée à la variation de température entre 293 et 30 K ($\Delta V = 394 \text{ \AA}^3$). Cette observation laisse penser que la transition haut spin / bas spin a pu intervenir dans cette gamme de pression. Cette hypothèse reste cependant à vérifier, d'autant que la contraction de la maille apparaît quasi linéaire sur le domaine 0 – 1,5 GPa et qu'aucune rupture de pente évidente n'apparaît dans le domaine de pression considéré. Il est donc délicat, à ce stade, de conclure quant à la présence éventuelle d'une transition de spin sous pression. L'examen plus détaillé de la géométrie autour de l'ion central devrait permettre de lever cette ambiguïté.

➤ *Environnement du métal central*

A 0,16(5) GPa, la géométrie de l'octaèdre Mn – N₆ (tableau II.5) est très similaire à celle observée pour ce complexe sous pression atmosphérique à température ambiante ou à 60 K (état haut spin). Il semble donc que l'état de spin du complexe à 0,16 GPa soit un état haut spin.

Pression (GPa)	0,16(5)	1,00(5)
d _{Mn-N1} (Å)	2,054(11)	2,046(8)
d _{Mn-N2} (Å)	2,130(11)	2,110(8)
< d _{Mn-N} > (Å)	2,092(11)	2,078(8)
Etat de spin	HS	HS
∠ N2 – Mn1 – N2' (°)	97,1(4)	96,7(3)
∠ N1 – Mn1 – N1' (°)	95,0(4)	94,5(3)
∠ N1 – Mn – N2' (°)	89,5(4)	89,9(3)
∠ N1 – Mn – N2 (°)	78,8(4)	79,3(3)

tableau II.5 Géométrie de l'environnement de l'ion Mn dans le complexe [Mn(TRP)], sous une pression hydrostatique de 0.16(5) et 1.00(5) GPa.

A 1.00(5) GPa, la situation est légèrement différente. La géométrie de l'octaèdre Mn-N₆ est faiblement modifiée. Les distances Mn – N sont plus courtes et la géométrie de l'ensemble Mn – N₆ se régularise légèrement pour tendre vers une symétrie octaédrique plus régulière (tableau II.5). De telles modifications pourraient être la signature d'un début de

changement d'état de spin. Cependant, les valeurs de ces différents paramètres sont loin d'atteindre les amplitudes attendues pour un état 100 % bas spin comme celles observées à 30 K sous pression atmosphérique (tableau II.3). Elles restent très proches des valeurs correspondant à un état haut spin. Ainsi, il apparaît très probable, dans le cas d'un début de transition, que celle-ci ne soit que très partielle. Par conséquent, l'état de spin du système à 1,00 GPa est principalement un état haut spin.

II.2.3.4 - Facteurs d'agitation thermique

La figure II.20, montre l'amplitude des ellipsoïdes d'agitation thermique du complexe [Mn(TRP)] dans différentes conditions de température et de pression.

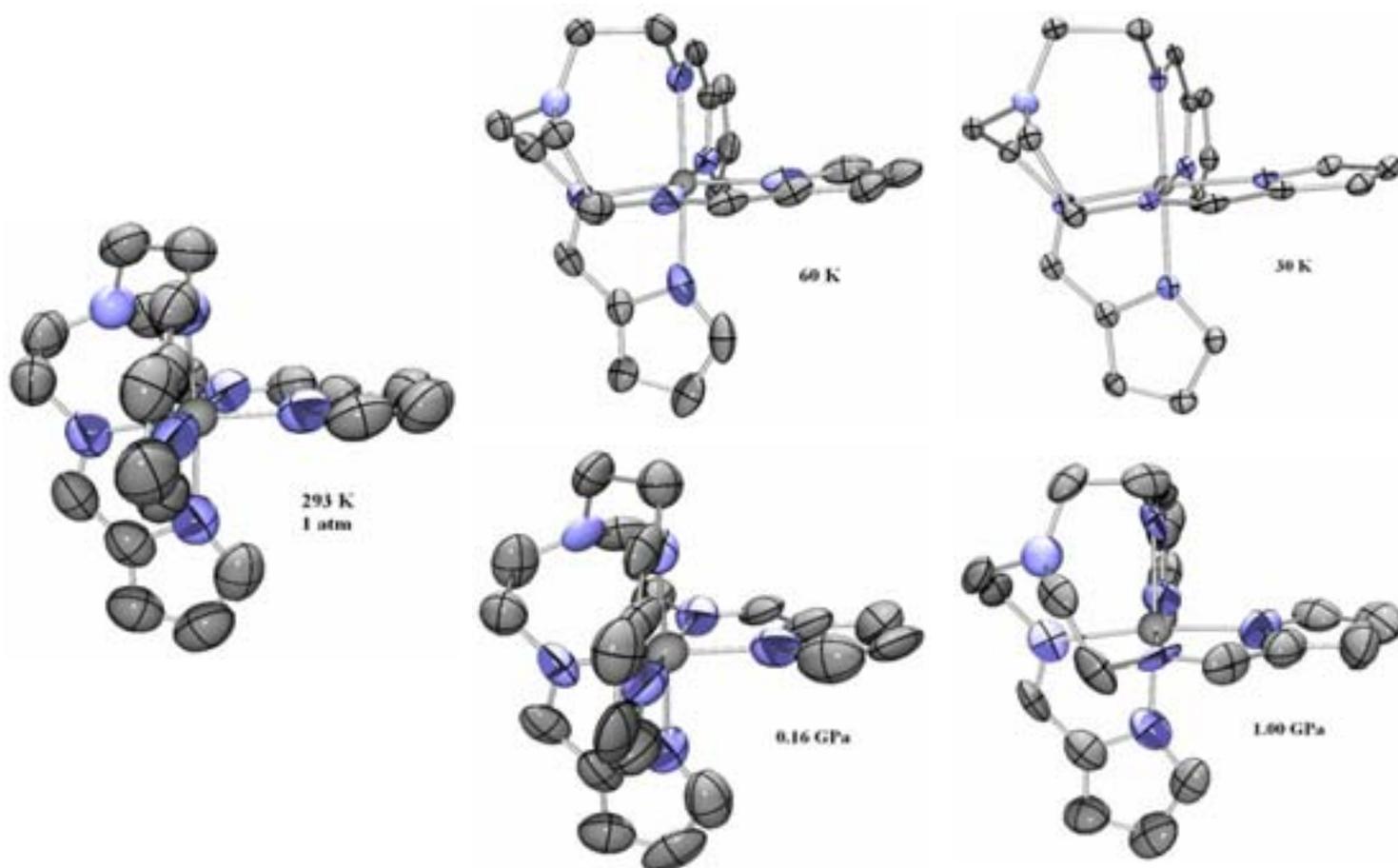


figure II.20. Comparaison des ellipsoïdes d'agitation thermique en fonction de la pression et de la température, les ellipsoïdes sont représentés à 80 % de probabilité dans chaque cas.

Il apparaît que les facteurs d'agitation thermique, fortement réduits par une diminution de température, restent quasiment inchangés sous l'application d'une pression. Le phénomène de transition de spin étant fortement lié à l'entropie du système^[48], ceci peut expliquer pourquoi, pour une contraction de volume équivalente voire supérieure, l'application d'une pression n'entraîne pas de changement d'état de spin alors qu'une diminution de température conduit à une transition de spin.

II.2.3.5 - Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons pu obtenir une structure cristalline de bonne qualité d'un complexe moléculaire soumis à une pression hydrostatique en utilisant un diffractomètre muni d'un détecteur bidimensionnel de type CCD.

De cette façon, nous avons considérablement réduit la difficulté de mise en place et le temps d'acquisition de ces expériences de diffraction des rayons X. Ceci offre par conséquent de multiples perspectives d'étude dans un domaine où beaucoup reste à faire et à découvrir...

Concernant l'étude du composé utilisé pour réaliser ce test, nous avons révélé une forte réduction de volume lors de la mise sous pression du complexe. Toutefois, l'état de spin du complexe reste inchangé tandis qu'à variation de volume équivalent, une modification de l'état de spin est entraînée par l'effet de la température. Il semble ainsi qu'une différence existe entre les effets de pression et de température. Cet écart dans les comportements magnétiques peut être relié à une différence notable des états vibrationnels des atomes suivant qu'ils sont soumis à un effet de pression ou de température.

II.3 - Références

- [1] P. Guionneau, J. Gaultier, D. Chasseau, G. Bravic, Y. Barrans, L. Ducasse, D. Kanazawa, P. Day et M. Kurmoo, *J. Phys. I Fr.*, **1996**, 6, 1581-1595.
- [2] D. C. Fischer et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 4825.
- [3] J. Pebler, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, n° 26, 4125-4128.
- [4] J. R. Ferraro et J. H. Takemoto, *J. Appl. Spectrosc.*, **1974**, 28, 66; D. M. Adams, G. J. Long et A. D. Williams, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, n° 3, 1049-1053.
- [5] S. Usha, R. Srinivasan et C. N. R. Rao, *Chem. Phys.*, **1985**, 100, n° 3, 447-455; J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itié, A. Polian et M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 234, 247-254.
- [6] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius et K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, n° 14, 2504-2507.
- [7] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, J.-A. Real et P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, n° 49, 12266 -12271.
- [8] W. Wang, I. Y. Chan, S. Schenker et A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, n° 9, 3817-3820; J. Jetric et A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 248, n° 5-6, 458-463; J. Jetric, H. Romstedt et A. Hauser, *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, 57, n° 11, 1743-1750.
- [9] Y. Sunatsuki, M. Sakata, S. Matsuzaki, N. Matsumoto et M. Kojima, *Chemistry Letters*, **2001**, 30, n° 12, 1254-1255.
- [10] C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itié, M. Verdaguer, E. Dartyge, A. Fontaine et H. Tolentino, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3174-3179.
- [11] J.-P. Rueff, C.-C. Kao, V. V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R. J. Hemley et H. K. Mao, *Physical Review Letters*, **1999**, 82, n° 16, 3284-3287.
- [12] M. Kono et M. Mikami-kido, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1991**, 64, n° 2, 339-345.
- [13] E. König, G. Ritter, H. Grünsteudel, J. Dengler et J. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, n° 4, 837-839.

- [14] C. Roux, J. Zarembowitch, J.-P. Itié, A. Polian et M. Verdagner, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, n° 3, 574-580.
- [15] J. Jeftic, N. Menéndez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linarès, A. Goujon, G. Hamel, S. Klotz, G. Syfosse et F. Varret, *Meas. Sci. Technol.*, **1999**, 10, n° 11, 1059-1064.
- [16] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja et O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, n° 6, 545-553.
- [17] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier et D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. ser. IIC*, **2001**, 4, 161-171.
- [18] G. Levchenko, V. Ksenofontov, A. V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia et P. Gülich, *Chem. Phys.*, **2002**, 277, n° 2, 125-129.
- [19] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel et H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, n° 13, 1896-1902; V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H. A. Goodwin et P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids*, **1999**, 60, n° 3, 393-399.
- [20] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko et P. Gülich, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, n° 10, 2274-2276.
- [21] C. Piquer, F. Grandjean, O. Mathon, S. Pascarelli, D. L. Reger, C. A. Little et G. J. Long, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, n° 4, 982-985.
- [22] D. L. Reger, C. A. Little, M. D. Smith, A. L. Rheingold, K.-C. Lam, T. L. Concolino, G. J. Long, R. P. Hermann et D. Grandjean, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, n° 5, 1190-1197.
- [23] D. L. Reger, C. A. Little, A. L. Rheingold, M. Lam, L. M. Liable-Sands, B. Rhagitan, T. L. Concolino, A. Mohan, G. J. Long, V. Briois et F. Grandjean, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, n° 7, 1508-1520.
- [24] J. Jeftic et A. Hauser, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, n° 49, 10262-10270; J. Jeftic, R. Hinek, S. C. Capelli et A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, n° 14, 3080-3087; J. Jeftic, U. Kindler, H. Spiering et A. Hauser, *Meas. Sci. Technol.*, **1997**, 8, n° 5, 479-483.
- [25] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, n° 1, 65-70.

- [26] Y. Garcia, P. J. v. Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko et P. Gütllich, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, n° 9, 2426 - 2433.
- [27] V. Niel, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, G. Levchenko et J.-A. Real, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, n° 11, 2446-2453.
- [28] M. Konno et M. Mikami-kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, n° 2, 339-345.
- [29] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt et P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, n° 21, 5045 -5048.
- [30] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg et E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **1959**, 63A, 55-62.
- [31] R. Fourme, *J. Appl. Cryst.*, **1968**, 1, n° 1, 23-30.
- [32] R. Keller et W. B. Holzapfel, *Rev. Sci. Instrum.*, **1977**, 48, n° 5, 517-523; L. Merrill et W. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.*, **1974**, 45, n° 2, 290-294; D. Schiferl, J. C. Jamieson et J. E. Lenko, *Rev. Sci. Instrum.*, **1978**, 49, n° 3, 359-364.
- [33] Ahsbahs, *Rev. Phys. Appl.*, **1984**, 19, n° 9, 819-821.
- [34] H. Loumrhari, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Diffraction des RX par les solides soumis à hautes pressions hydrostatiques. Appareillage et méthode. Applications : Structure cristallographique de l'hexogène sous 7.5 kbar." **1983**.
- [35] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305-5312; T. Granier, B. Gallois, F. Suez-Panama, J. Gaultier, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *Butll. Soc. Cat. Cièn.*, **1992**, XIII, n° 1, 293-311.
- [36] D. Le Pevelen, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Analyse structurale des matériaux soumis simultanément à haute pression et basse température : conception et réalisation de l'appareillage de diffraction des rayons X, application au diagramme de phases de deux conducteurs organiques : (TMTSF)₂ClO₄ et (TSeT)₂Cl." **1999**.
- [37] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett et S. Block, *Science*, **1972**, 176, 284-285.
- [38] J. C. Zahner et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 33, n° 6, 1625-1628.
- [39] H. W. Davies, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, **1968**, 72, n° 2, 149-153.
- [40] G. M. Sheldrick, SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis, **1997**, University of Göttingen, Göttingen, Germany.

- [41] W. R. Busing et H. A. Levy, *Acta Cryst. A*, **1967**, 22, n° 10, 457-464.
- [42] M. Rahal, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Influence de la pression : Evolution de la structure cristalline et des couplages électroniques des conducteurs moléculaires κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ et α' -(BEDT-TTF)₂(Ag(CN)₂", **1993**.
- [43] M. Van Meerssche et J. Feneau - Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, **1984**, Peeters, Leuven, Louvain - la - neuve, Paris.
- [44] Y. Garcia, O. Kahn, J.-P. Ader, A. Buzdin, Y. Meurdesoif et M. Guillot, *Phys. Lett. A*, **2000**, 271, n° 1-2, 145-154.
- [45] P. G. Sim et E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 241-243.
- [46] P. G. Sim et E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, n° 5, 1288-1290.
- [47] D. Le Pevelen, J. Gaultier, Y. Barrans, D. Chasseau, F. Castet et L. Ducasse, *Eur. Phys. J. B*, **2001**, 19, n° 3, 363-373.
- [48] M. Sorai et S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555-570; M. Sorai et S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1972**, 33, 575.

Partie III :

**Propriétés structurales et transition de spin
thermique dans la famille de complexes**

[Fe(PM-L)₂(NCS)₂]

III.1 - Etudes antérieures.....	103
III.1.1 - Propriétés magnétiques	103
III.1.2 - Propriétés structurales	105
III.1.3 - Bilan et objectifs.....	108
III.2 - De nouveaux complexes	111
III.2.1 - [Fe(PM-DiyA) ₂ (NCS) ₂]	111
III.2.2 - [Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-II.....	117
III.2.3 - [Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂].....	128
III.3 - Modifications structurales et caractéristiques magnétiques de la transition de spin	141
III.3.1 - Modification des mailles cristallines	142
III.3.2 - Géométrie de l'octaèdre de coordination du fer.....	145
III.3.3 - Coopérativité et propriétés structurales.....	165
III.4 - Bilan.....	170
III.5 - Références.....	173

III.1 - Etudes antérieures

Depuis la fin des années 90, le groupe IX de l'ICMCB, s'intéresse à la famille des complexes mononucléaires du fer(II) de formule générale $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ (figure III.1). Divers ligands aromatiques, L, ont été sélectionnés pour leur forte délocalisation d'électrons π . L'idée maîtresse était de favoriser la présence de fortes interactions intermoléculaires. Le rôle attendu de ces interactions était d'assurer une propagation efficace de l'information du changement d'état de spin des centres métalliques de chacun des complexes, c'est-à-dire, de créer une forte coopérativité.

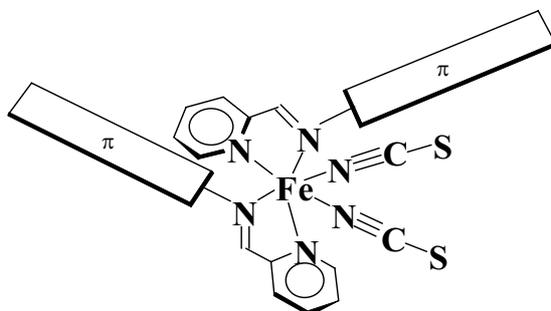


figure III.1. Représentation schématique des composés de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ où L est un ligand à électrons π délocalisés

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'examiner les propriétés structurales de plusieurs de ces composés. Le choix de poursuivre ce travail sur une même série de composés se justifie par la minimisation du nombre de paramètres pouvant influencer le comportement magnétique de ces matériaux. Cette stratégie permet d'identifier plus clairement les paramètres structuraux pertinents en séparant les aspects purement chimiques des aspects structuraux.

III.1.1 - Propriétés magnétiques

Les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ sont aujourd'hui connus pour présenter des caractéristiques de transition de spin très différentes d'un complexe à l'autre. Cette famille offre ainsi une occasion, quasi unique, d'analyser le rôle capital joué par les propriétés structurales sur les caractéristiques magnétiques de la transition de spin. Entre 1997 et 1998, les monocristaux de quatre de ces complexes (figure III.2) ont pu être obtenus *via* une technique de diffusion lente dans le méthanol à l'intérieur d'un tube en H, puis étudiés par

diffraction des rayons $X^{[1-4]}$. Chacun d'entre eux présente des caractéristiques de transition de spin différentes (figure III.3). En effet, $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ présente une transition de spin relativement abrupte avec une hystérésis de 37 K, centrée autour de 212 K, $T_{1/2\downarrow} = 194$ K et $T_{1/2\uparrow} = 231$ K, $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ présente une conversion de spin très graduelle sans hystérésis à $T_{1/2} = 189$ K, la forme I de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ présente une transition de spin très abrupte avec une légère hystérésis de 5 K centrée autour de 170 K, $T_{1/2\downarrow} = 168$ K et $T_{1/2\uparrow} = 173$ K, enfin $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$ subit une transition de spin très graduelle mais incomplète (60 % de conversion) avec $T_{1/2} = 95$ K.

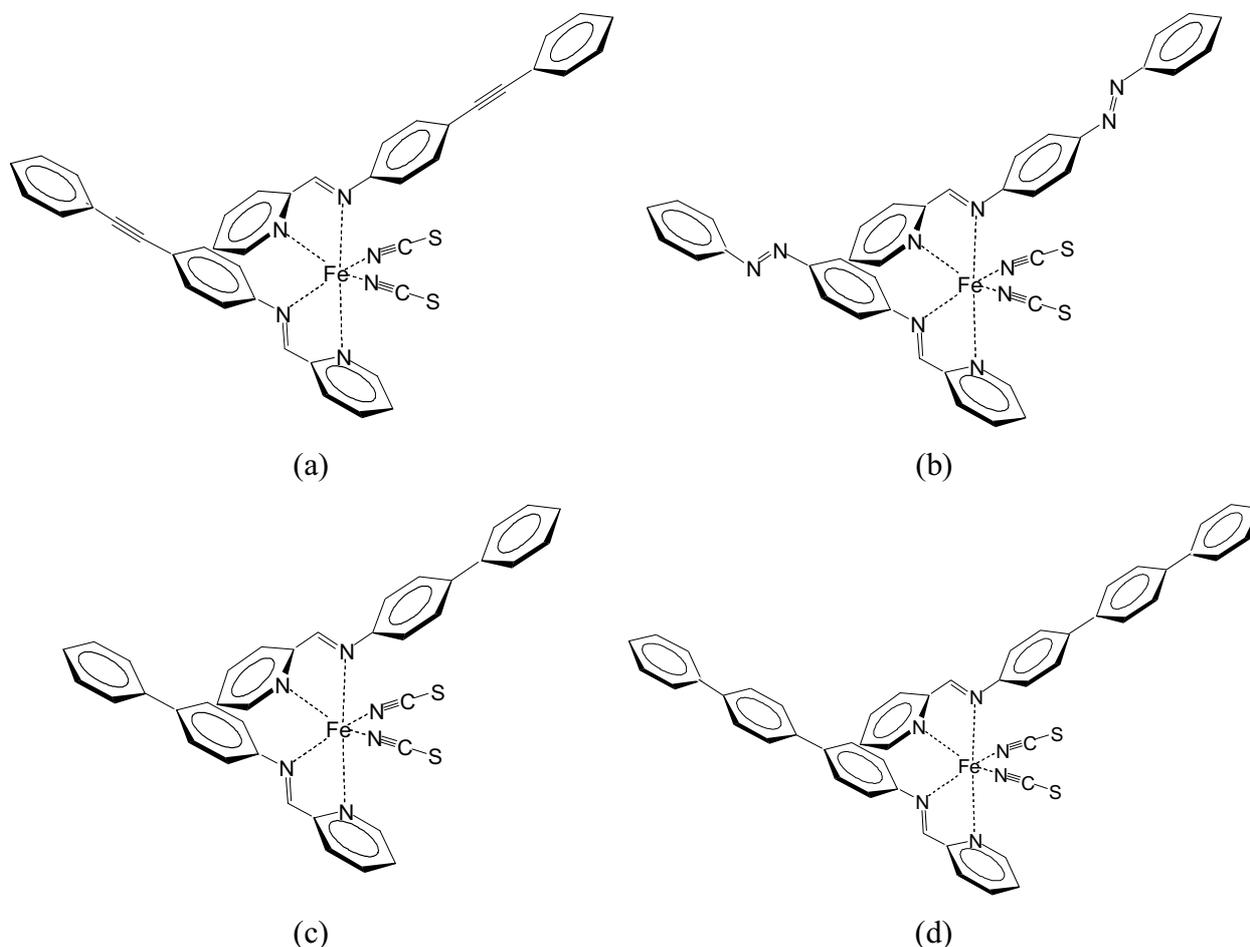
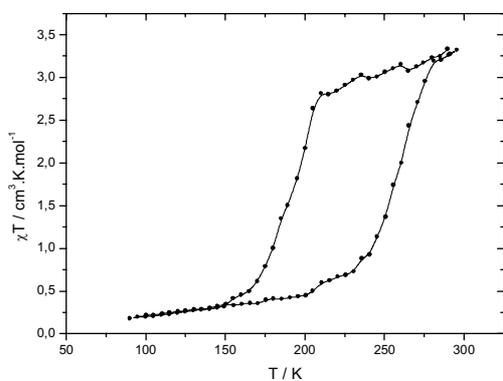
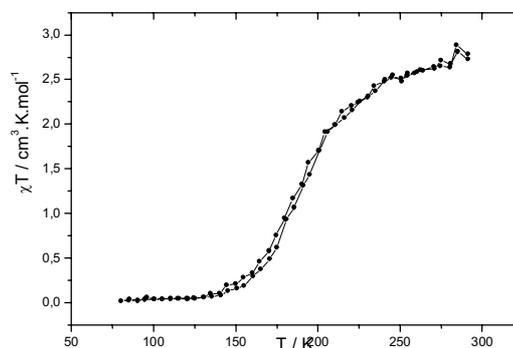


figure III.2. Représentation schématique des complexes du Fe(II), $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (a), $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (b), $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ (c), et $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$ (d).

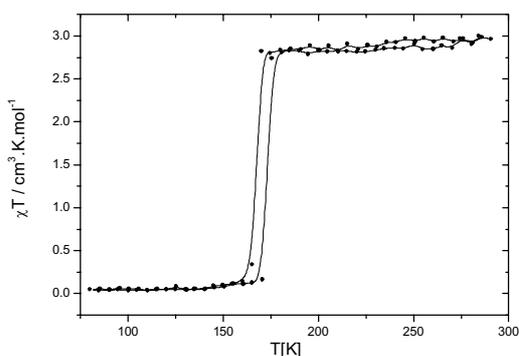
Les structures cristallines de ces quatre complexes ont été précédemment comparées afin d'identifier les paramètres structuraux responsables des différences dans les caractéristiques de transition de spin. Les paragraphes qui vont suivre rappellent l'essentiel de ces résultats^[4].



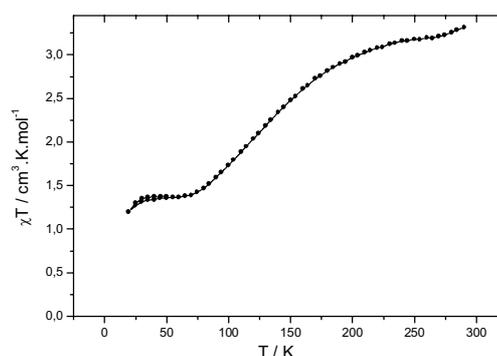
(a)



(b)



(c)



(d)

figure III.3. Propriétés magnétiques des complexes $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (a), $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ (b), $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I (c) et $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$ (d) représentées par l'évolution du produit χT en fonction de la température.

III.1.2 - Propriétés structurales

Le tableau III.1 rassemble l'ensemble des données expérimentales et paramètres cristallographiques pour les quatre complexes cités au paragraphe précédent. Dans l'état haut spin, deux de ces composés cristallisent dans un système orthorhombique Pccn et deux dans un système monoclinique $P2_1/c$. A basse température, sous l'influence de la transition de spin, seul $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ subit un changement de groupe d'espace de $P2_1/c$ vers Pccn.

La présence d'un axe 2 au sein des entités dans le groupe d'espace Pccn , implique que l'unité asymétrique comporte une demi molécule ; ainsi, dans les deux groupes possibles ($\text{P2}_1/\text{c}$, Pccn), la maille comprend 4 entités.

La cohésion du réseau est assurée par des interactions de type π - π au niveau des cycles aromatiques, ainsi que par des interactions à caractère hydrogène impliquant l'atome de soufre des branches NCS. Ces deux catégories de contacts sont réalisées dans des directions différentes. La figure III.5 représente schématiquement l'empilement moléculaire d'un de ces complexes. La similitude des structures cristallines des quatre composés autorise un schéma unique pour représenter les directions de ces deux types d'interactions intermoléculaires. Il conviendra simplement d'invertir dans certains cas les axes \underline{a} et \underline{b} afin de discuter des directions dans le système monoclinique $\text{P2}_1/\text{c}$. Ainsi, les contacts présents entre les molécules 1 et 3 ou 1 et 2 dans le plan \underline{ac} correspondent aux interactions hydrogènes S-H, alors que les interactions de type π - π se situent essentiellement entre les molécules 1 et 4 ou 1 et 5.

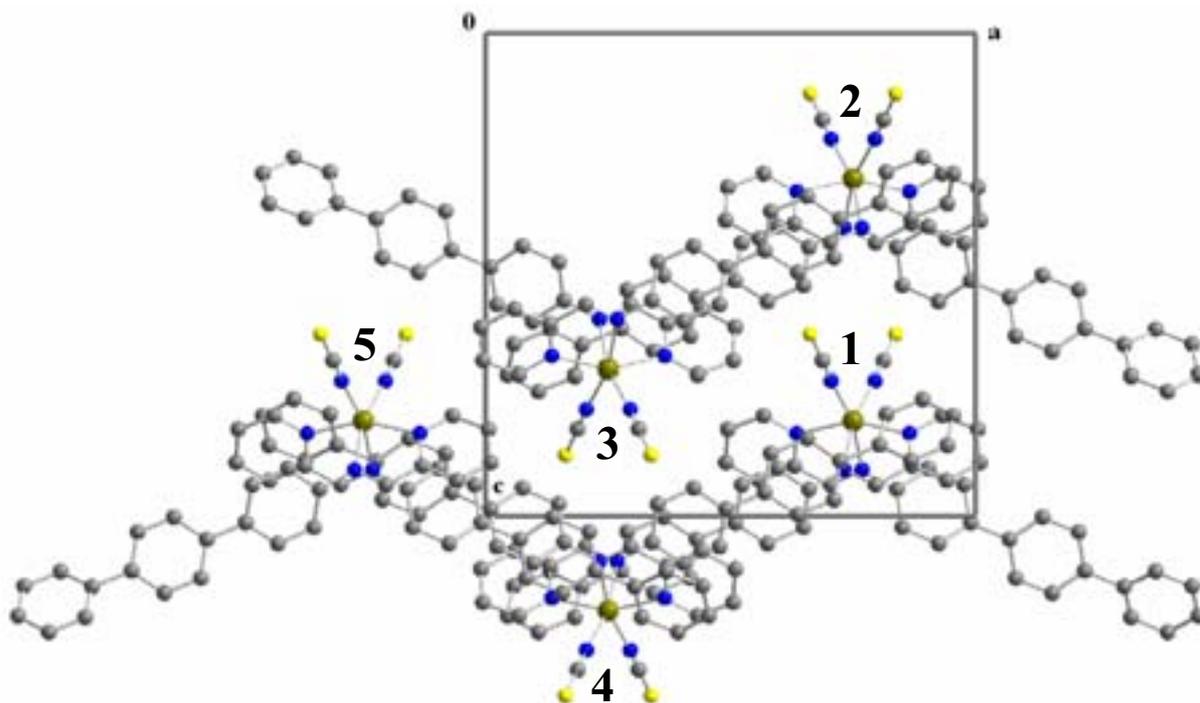


figure III.5. Empilement moléculaire de $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$ suivant \underline{b} .

En conclusion de cette brève description, il peut être souligné qu'aucune relation entre les propriétés structurales et les comportements magnétiques n'apparaît clairement au simple regard des caractéristiques structurales générales de ces quatre complexes. Il peut simplement

être constaté que seul le composé subissant une transition $P2_1/c \rightarrow Pccn$ présente une transition de spin avec une boucle d'hystérésis très large.

Les conclusions issues de l'analyse plus détaillée de ces quatre complexes sont regroupées dans le prochain paragraphe. Ces premières conclusions serviront de point de départ à l'étude structurale complète de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$.

III.1.3 - Bilan et objectifs

III.1.3.1 - Contraction de la maille cristalline.

La contraction de la maille cristalline, observée pour ces quatre complexes, a servi de base, notamment, à l'estimation de la variation de volume entraînée uniquement par la transition de spin, notée ΔV_{SC} .

Cette contraction volumique, obtenue par comparaison avec des complexes moléculaires ne présentant pas de transition de spin, mais possédant un volume de maille similaire^[5], est estimée entre 1,5 et 2,5 % du volume de la maille à température ambiante dans l'état haut spin. Ces valeurs coïncident avec celles obtenues sur des composés de référence tels que $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ dont la contraction volumique due à la transition de spin représente respectivement 2,5 et 2,2 % du volume de la maille de référence (état haut spin à température ambiante)^[6].

III.1.3.2 - Environnement de l'atome de fer

Concernant l'environnement du fer, les conclusions principales issues de ces analyses pour les quatre complexes étudiés peuvent être énumérées comme suit^[4] :

- La diminution des distances Fe-N lors du passage HS \rightarrow BS, observée dans l'ensemble de ces complexes, de l'ordre de $\Delta r \approx 0,2 \text{ \AA}$, est en accord avec les prédictions théoriques.
- De la même façon, la convergence des angles N-Fe-N vers 90° traduit bien la régularisation de l'octaèdre de coordination du métal attendue lors d'une transition HS \rightarrow BS.

Composé	$[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[1]		$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I ^[2]		$[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ ^[4]			$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[4]	
Formule	$\text{FeC}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2$		$\text{FeC}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2$		$\text{FeC}_{49}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}$			$\text{FeC}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{S}_2$	
T (K)	293	140	293	140	293	140	11	293	110
Etat de spin	HS	BS	HS	BS	HS	HS/BS	HS/BS	HS	BS
a (Å)	15,637(1)	14,291(6)	12,949(7)	12,370(3)	17,048(1)	16,960(1)	16,759(7)	15,155(1)	15,038(1)
b (Å)	14,566(8)	14,357(7)	15,183(2)	14,764(3)	15,098(1)	14,832(1)	14,611(7)	14,623(1)	14,396(1)
c (Å)	16,821(1)	17,448(1)	17,609(5)	18,281(4)	16,983(1)	16,902(1)	16,852(7)	17,068(1)	16,677(1)
β (°)	92,95(4)	90	90	90	90	90	90	92,95(1)	92,84(1)
V (Å ³)	3826(4)	3580(4)	3462(2)	3338(1)	4371(1)	4252(1)	4135(4)	3777(1)	3605(1)
Groupe d'espace	$P2_1/c$	Pccn	Pccn	Pccn	Pccn	Pccn	Pccn	$P2_1/c$	$P2_1/c$
R_{obs}	0,054	0,040	0,045	0,043	0,061	0,049	0,049	0,063	0,043

tableau III.1. Ensemble des données expérimentales et cristallographiques pour les complexes : $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I, $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[4].

Les structures cristallines de ces quatre complexes sont toutes similaires. Dans chaque cas, les molécules voisines dans le plan bc , symétriques par rapport à un axe hélicoïdal 2_1 , apparaissent antiparallèles. Dans les complexes cristallisant dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$, les molécules sont disposées en zigzag suivant l'axe c , alors que celles-ci s'alignent le long d'un axe 2 lorsque le complexe cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Pccn (figure III.4).

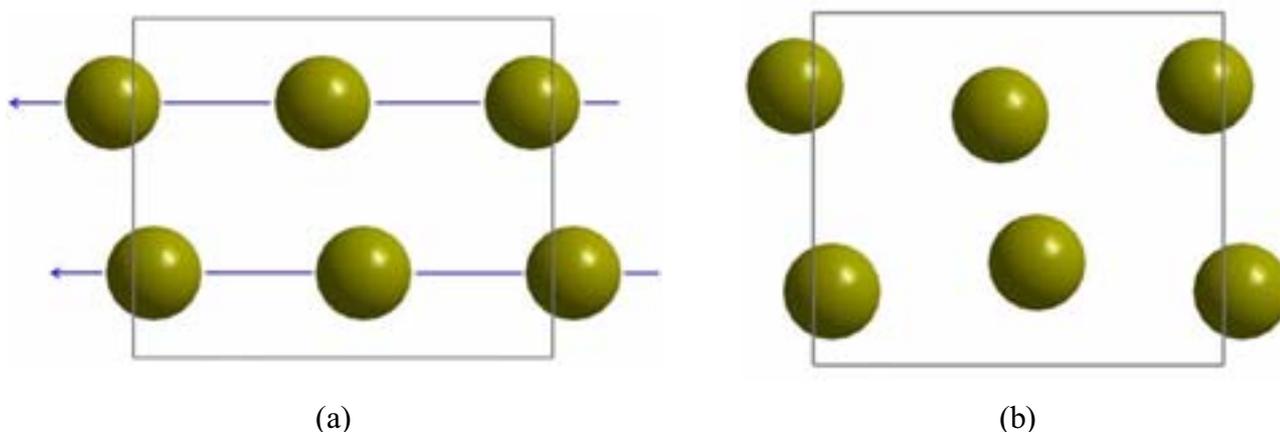


figure III.4. Disposition des atomes de fer dans les complexes du Fe(II) dans le groupe d'espace Pccn (a) et $P2_1/c$ (b). (vue suivant le paramètre a)

III.1.3.3 - Interactions intermoléculaires

Les conclusions concernant les interactions intermoléculaires sont regroupées dans les 5 points suivants :

- Chacun de ces complexes présente de fortes interactions π - π caractérisées par des contacts C-C courts entre deux molécules ($d_{C-C} \sim 3,5 \text{ \AA}$). Ces contacts assurent la cohésion du réseau.
- Les interactions π - π sont particulièrement fortes ($d_{C-C} \sim 3,30 \text{ \AA}$) dans le complexe [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂], qui est également le seul à présenter une transition structurale ainsi qu'une large boucle d'hystérésis dans ses propriétés magnétiques.
- L'inclusion d'une molécule de solvant dans l'empilement cristallin du complexe [Fe(PM-TeA)₂(NCS)₂] entraîne une forte diminution du nombre d'interactions π - π . Ce complexe ne présente, par ailleurs, qu'une transition de spin incomplète.
- Les interactions de type π - π apparaissent cependant similaires dans les complexes [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-I et [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂] dont les propriétés de conversion de spin sont pourtant fort distinctes.
- A l'inverse, les interactions de la seconde catégorie impliquant les branches NCS de ces complexes diffèrent considérablement d'un composé à l'autre.

Les interactions intermoléculaires, comme cela avait déjà été soupçonné^[6], en particulier les interactions de type hydrogène semblent jouer un rôle important vis-à-vis des caractéristiques de transition de spin. Cependant, aucune relation directe n'a pu être mise en évidence entre les structures cristallines de ces composés et leurs propriétés de transition de spin comme par exemple $T_{1/2}$, la coopérativité de la transition ou encore les propriétés photomagnétiques. Ainsi, ce travail, tout particulièrement dirigé vers les relations structures cristallines / propriétés de transition de spin, devrait contribuer à éclaircir ce dernier point en répondant de façon la plus claire possible aux objectifs énoncés dans le paragraphe suivant.

III.1.3.4 - Objectifs des travaux complémentaires

Les principaux objectifs de la suite de ce travail vont être :

- Confirmer ou infirmer les conclusions précédemment obtenues grâce à l'étude de nouveaux complexes.
- Proposer de nouveaux outils capables de caractériser efficacement à la fois les modifications structurales intra et intermoléculaires intervenant lors de la transition de spin, mais aussi l'état de spin de chacun de ces complexes.
- Affiner l'étude des contacts intermoléculaires et identifier précisément les interactions qui contrôlent la coopérativité du système afin d'établir des corrélations directes entre ces propriétés structurales et les caractéristiques de transition de spin de ces matériaux.
- Généraliser l'ensemble de ces remarques pour les appliquer à une plus large famille de composés de formule générale : $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$.

Répondre à ces nouvelles questions nécessite la synthèse et la détermination structurale de nouveaux complexes à transition de spin.

Afin de minimiser les paramètres pouvant influencer le comportement magnétique de ces matériaux pour se concentrer sur l'influence des propriétés structurales, il convient de conserver la stratégie de synthèse basée sur des composés chimiquement similaires. Ainsi, la synthèse et l'étude structurale de nouveaux complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ seront présentées au cours des paragraphes suivants.

III.2 - De nouveaux complexes

Il nous a été possible de synthétiser puis de cristalliser sous forme de monocristaux trois nouveaux complexes de cette même famille. La synthèse des ligands a été réalisée par Mathias Kollmannsberger. Nous en rapporterons, ci-après, les principales caractéristiques. Les propriétés magnétiques de ces complexes ont été examinées en mesurant le produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température ($\chi_M T$) en fonction de la température (T) sur un magnétomètre à SQUID. Chacun des trois complexes a révélé des propriétés de transition de spin très différentes.

Les structures cristallines ont été obtenues par diffraction des rayons X sur un diffractomètre BRUCKER SMART-CCD, NONIUS κ -CCD ou NONIUS CAD-4 suivant les cas. Tous les trois utilisent la raie $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Dans tous les cas, les structures ont été déterminées en utilisant les programmes SIR97^[7], ou ShelxS-97^[8] puis affinées par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structures avec le programme SHELXL-97^[8]. L'ensemble de ces programmes étant contenu dans la suite de programmes WINGX^[9].

III.2.1 - $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$

III.2.1.1 - Synthèse

Dans le but de favoriser les interactions π , le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$ a été synthétisé (figure III.6).

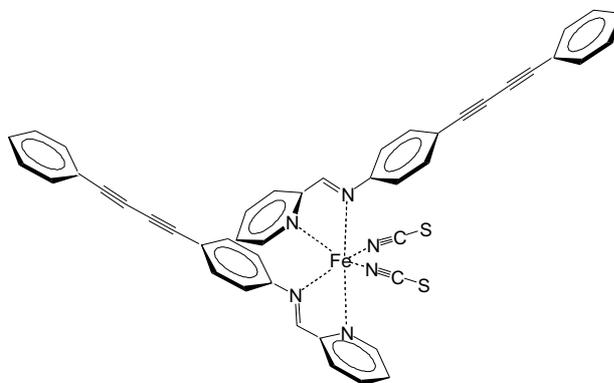


figure III.6. Représentation schématique du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$

La synthèse du ligand PM-DiyA composant ce complexe est réalisée en cinq étapes.

La première partie de la synthèse consiste à synthétiser la *p*-éthynylaniline (4) à partir de la *p*-iodoaniline (1) suivant les trois étapes ci-dessous^[10] (figure III.7) :

- Action de l'anhydride trifluoroacétique sur la *p*-iodoaniline (1) pour former la N-(trifluoroacétyl)-4-iodoaniline (2) dans le THF.
- Action du MEBYNOL (2-méthyl-3-butyn-2-ol) pour former l'intermédiaire 4-(N-(trifluoroacétyl)anilin-4-yl)- 2-méthyl-3-butyn-2-ol (3) dans la triéthylamine avec $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ / CuI comme catalyseur.
- Hydrolyse de cet intermédiaire par l'utilisation d'un excès de potasse (KOH) dans l'isopropanol pour former la *p*-éthynylaniline (4).

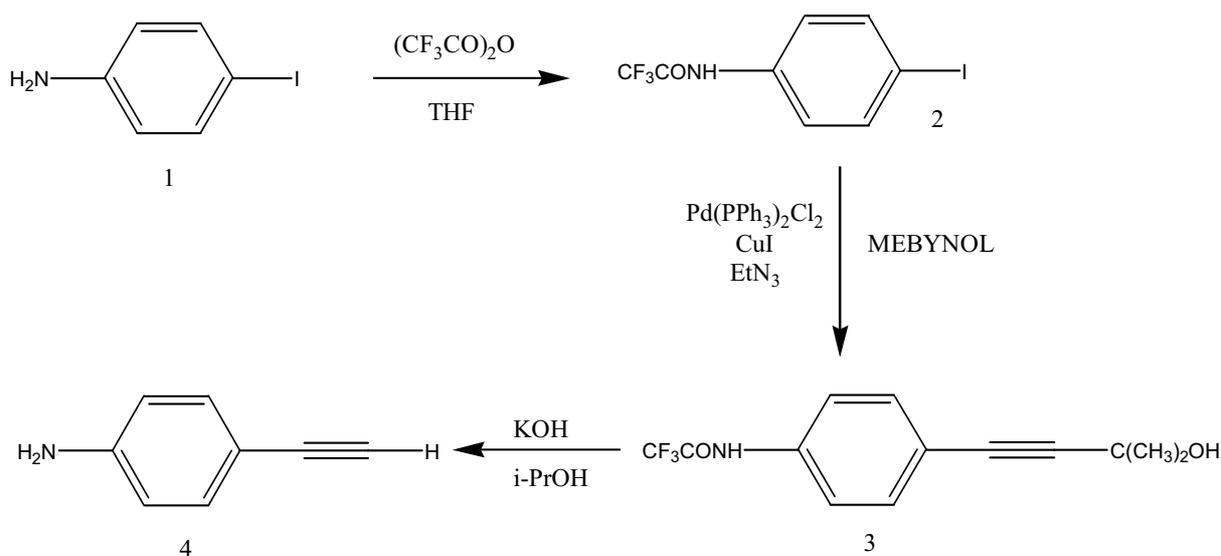


figure III.7. Schéma réactionnel de la synthèse de la *p*-éthynylaniline.

La *p*-éthynylaniline ainsi formée réagit avec le 1-bromophénylacétylène pour former le 4-(phénylbutadiyne)aniline. La base de Schiff correspondante PM-DiyA est obtenue par condensation avec la 2-pyridinecarboxaldéhyde. Enfin des cristaux noirs de $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$ (figure III.6) sont obtenus par diffusion lente de $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]$ dissous dans du méthanol d'une part et du ligand PM-DiyA dissous dans du dichlorométhane d'autre part dans un tube en H contenant du méthanol.

III.2.1.2 - Propriétés magnétiques

La courbe représentant les propriétés magnétiques de ce complexe (figure III.8) ne révèle aucune transition de spin. Le complexe reste dans l'état haut spin sur l'ensemble du domaine de température considéré (10-300 K). La chute du produit $\chi_M T$ à basse température correspond à l'éclatement à champ nul des niveaux électroniques Zeeman et non à un début de transition HS \rightarrow BS. L'effet d'éclatement à champ nul s'explique car les 5 niveaux énergétiques dégénérés de l'état $^5T_{2g}$ sont, en réalité, sur des niveaux énergétiques légèrement différents. A basse température le système adopte la configuration de plus basse énergie et tend vers un état de spin $S = 0$ entraînant ainsi la chute du produit $\chi_M T$ ^[11]. Ce comportement se retrouve d'ailleurs dans d'autres complexes de la série et peut être mis en évidence par la spectroscopie Mössbauer par exemple.

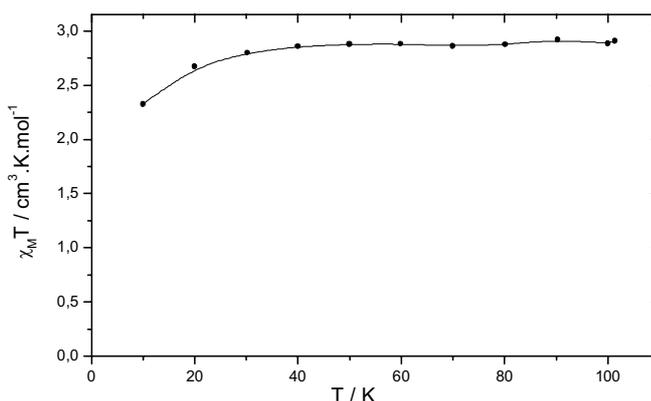


figure III.8. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$

III.2.1.3 - Structure cristalline.

La structure cristalline a été résolue uniquement dans l'état haut spin à température ambiante. L'analyse de l'intensité de trois réflexions de référence, mesurées toutes les 3 heures tout au long de l'expérience de diffraction, a révélé une sensibilité du cristal aux rayons X. La figure III.9 représente l'évolution de l'amplitude de ces trois réflexions en fonction du temps. La chute importante des intensités démontre que la cristallinité de ce composé est affectée par le rayonnement. Une correction supplémentaire par l'application de facteurs d'échelle a donc été nécessaire.

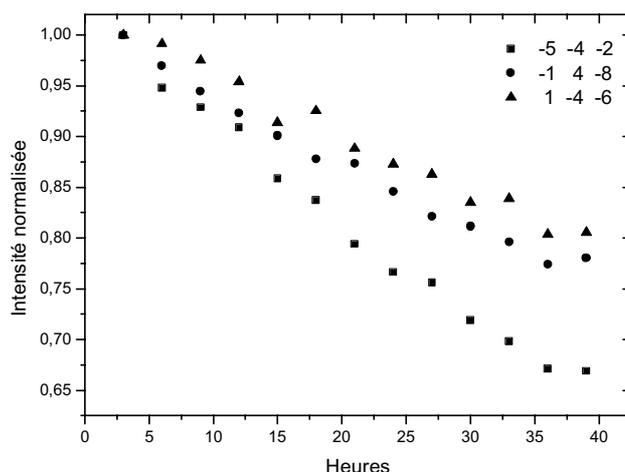


figure III.9. Analyse de l'intensité des réflexions de référence en fonction du temps lors de l'expérience de diffraction des rayons X.

Le tableau III.2 regroupe les données expérimentales et les principaux paramètres cristallographiques de ce complexe. La valeur élevée du paramètre « Rint », calculé à partir de la comparaison de réflexions homologues, s'explique par la chute de l'intensité des réflexions entraînée par la sensibilité du cristal au rayonnement. Par ailleurs, il peut être constaté que le volume de la maille du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$ apparaît plus élevé que celui de tous les autres composés de la série, à l'exception du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$. Rappelons que ce dernier complexe révélait l'inclusion d'une molécule de solvant. L'observation de dichlorométhane dans la structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$ est donc en parfait accord avec l'augmentation du volume (figure III.10).

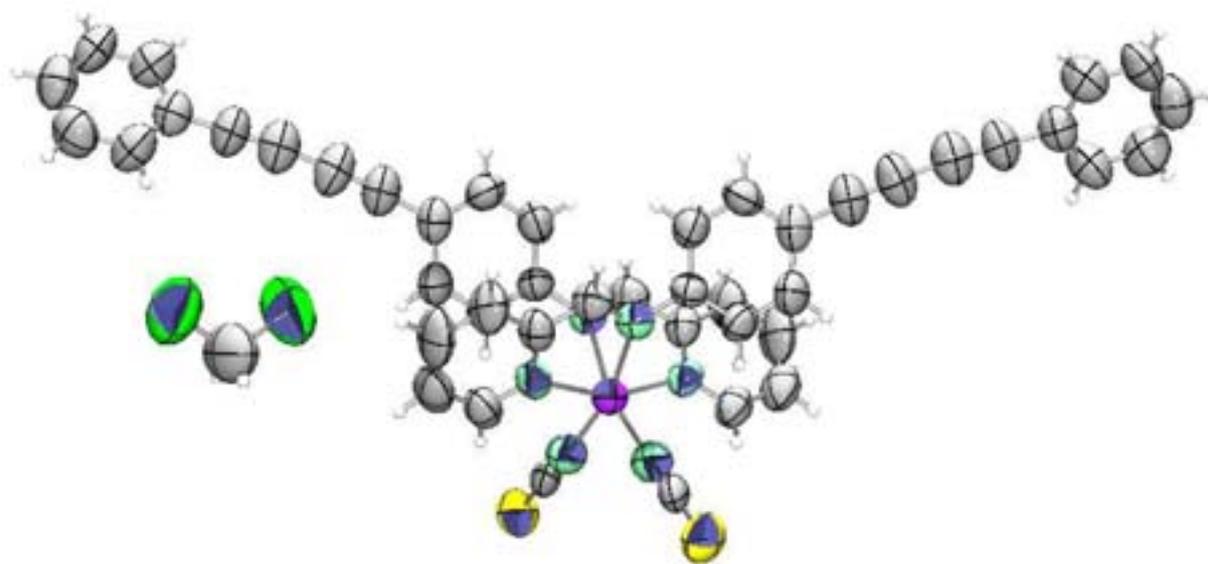


figure III.10. Structure de la molécule $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$

Formule	FeC ₄₇ H ₃₀ N ₆ S ₂ Cl ₂
T (K)	293
Etat de spin	HS
Dimensions du cristal (mm ³)	0,2 × 0,1 × 0,1
Système	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pccn
a (Å)	14,754(7)
b (Å)	17,814(3)
c (Å)	16,631(5)
V (Å ³)	4371(3)
Diffractomètre	Nonius CAD-4
Type de scan	ω
Radiation	Mo Kα
μ mm ⁻¹	0,603
Domaine angulaire θ (°)	2,29 / 26,29
h min/max	-14 / 14
k min/max	-17 / 17
l min/max	-16 / 0
Réfl. collectées	6674
Réfl. Indépendantes. (R _{int})	3612 (0,195)
Réfl. Observées. (Seuil : I / σ(I))	1101 (2)
Nb. Paramètres	263
R _{obs} (all)	0,068 (0,249)
wR ₂ _{obs} (all)	0,169 (0,237)
S	0,924
Δ/σ _{max}	0,000
Δρ min / max (e ⁻ .Å ⁻³)	-0,32 / 0,36

tableau III.2. Paramètres expérimentaux relatifs à la résolution structurale de [Fe(PM-DiyA)₂(NCS)₂].

Les distances et les angles cis de l'octaèdre de coordination du fer correspondent bien aux valeurs attendues pour un complexe de cette famille dans l'état haut spin : les distances Fe-N sont longues ($\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle = 2,165 \text{ \AA}$) et la symétrie octaédrique est considérablement distordue.

L'empilement moléculaire de ce complexe reste très similaire à ceux des autres composés déjà connus de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ (figure III.11). Les interactions intermoléculaires peuvent là encore être séparées en interactions de type π - π et en interactions à caractère hydrogène avec les atomes de soufre. Les interactions de type π - π sont relativement fortes mais restent peu nombreuses à cause de l'inclusion du solvant. L'analyse des distances S-H révèle des interactions de très faible intensité pouvant être en accord avec un système peu coopératif.

Il apparaît ainsi une compétition entre la volonté de synthétiser des complexes à fort potentiel π afin d'obtenir des systèmes très coopératifs et la longueur des ligands, qui, favorisant l'inclusion de solvant dans la structure, entraîne l'effet inverse.

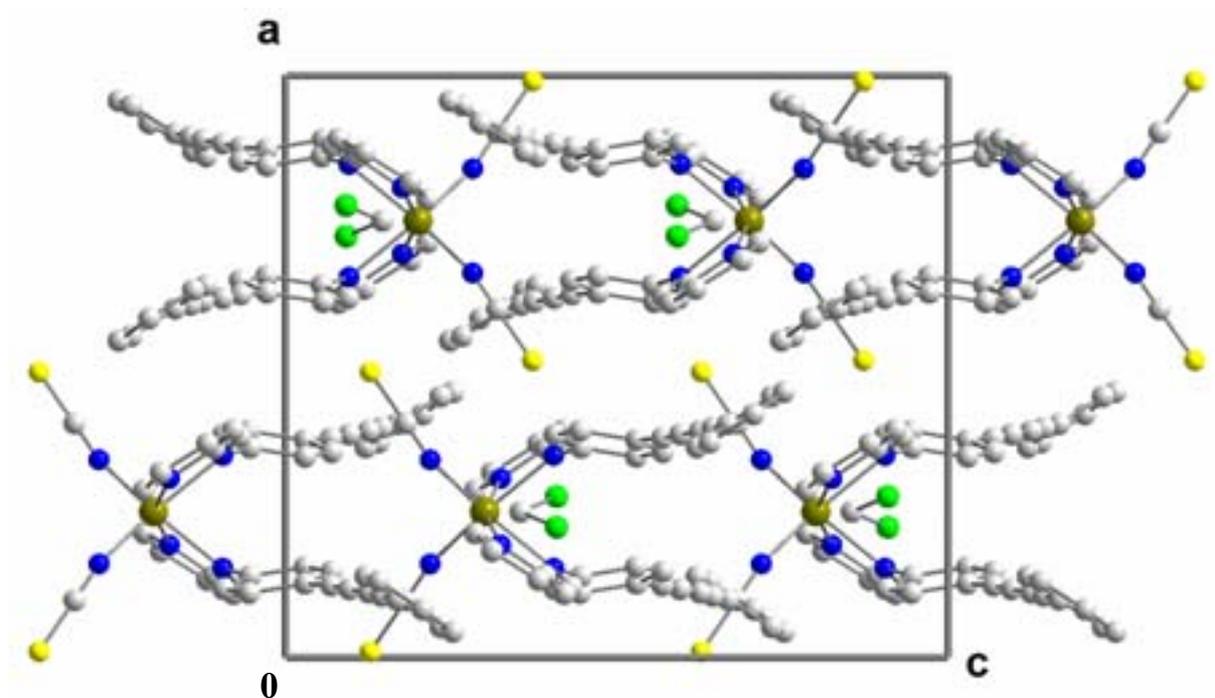


figure III.11. Vue de la maille de $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$ en projection le long de \underline{b} .

III.2.2 - $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II

Le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ existe sous deux formes cristallographiques différentes.

Nous avons vu précédemment que la forme I du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, adoptait le groupe orthorhombique $Pccn$. Il a été possible d'obtenir, au cours de ce travail, les cristaux d'une seconde phase de ce complexe, notée forme II. Cette forme II cristallise dans le groupe monoclinique $P2_1/c$ et présente des caractéristiques de transition de spin différentes de celles de la forme I. Ainsi, la comparaison des propriétés structurales des deux phases de ce complexe va permettre d'apporter des réponses plus précises quant aux liens entre la structure cristalline de ces complexes et leurs caractéristiques de transition de spin.

III.2.2.1 - Synthèse

La synthèse et la cristallisation de cette phase du complexe ne présentent pas de différence identifiée avec celle de la forme I.

Le ligand PM-BiA (N-2'-pyridylméthylène 4-aminobiphenyl) est obtenu en utilisant en proportion stoechiométrique la carboxaldéhyde-2-pyridine avec le 4-aminobiphenyl. Ces réactifs sont portés à reflux pendant 1 heure dans du benzène en présence d'acide acétique en utilisant un montage Dean-stark de façon à piéger l'eau issue de la condensation de l'aldéhyde. L'acide acétique est ensuite neutralisé avec du carbonate de sodium et filtré. Après évaporation du solvant une poudre marron clair de PM-BiA est obtenue.

Une petite quantité de cette poudre est ensuite dissoute dans du dichlorométhane et déposée à l'intérieur d'une des deux parties d'un tube en H contenant, dans l'autre partie, du thiocyanate de fer II dissous dans le méthanol. L'ensemble du tube est ensuite rempli avec du méthanol afin d'autoriser la diffusion lente des deux constituants du complexe.

Après quelques semaines, des monocristaux noirs de dimensions variables de la phase monoclinique de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II sont obtenus. La morphologie des cristaux diffère peu de celle de la forme I, il est donc difficile d'identifier la phase à laquelle appartiennent les cristaux par une simple observation au microscope. Cependant, les deux phases ne semblent pas coexister à l'intérieur d'un même tube.

III.2.2.2 - Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de la forme II de ce complexe diffèrent considérablement de celles de la forme I. Alors que cette dernière présente une transition de spin très abrupte autour de 167 K (figure III.3c), la courbe donnant le produit $\chi_M T$ en fonction de T présentée par la figure III.12 pour la phase II montre une transition de spin graduelle centrée autour de 200 K.

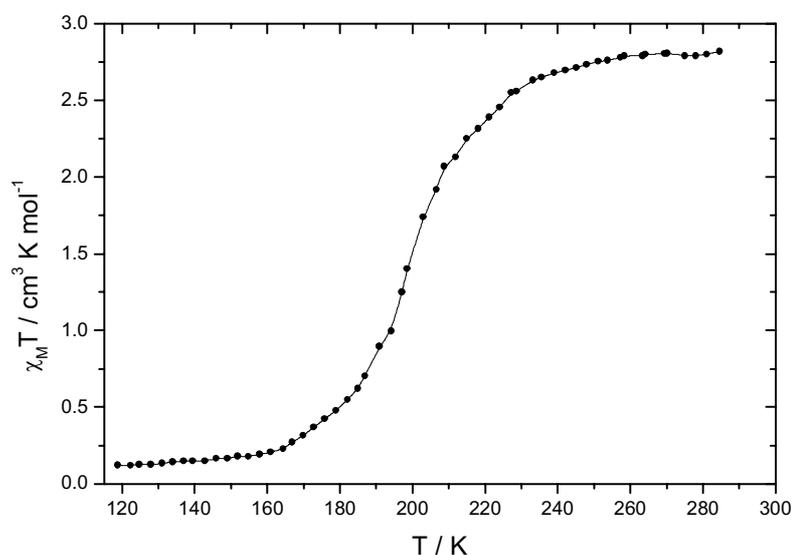


figure III.12. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II

La différence des propriétés magnétiques se retrouve également sur les propriétés photomagnétiques. En effet, alors que la forme I de ce complexe présente, après irradiation, une population totale de l'état haut spin métastable à basse température et un T(LIESST) de 78 K^[2], l'irradiation de la forme II n'entraîne qu'une population partielle de l'état haut spin photoinduit et la relaxation thermiquement activée intervient à très basse température, T(LIESST) = 34 K^[12, 13]. Ce comportement s'inscrit d'ailleurs dans le modèle selon lequel le T(LIESST) évolue inversement au $T_{1/2}$ ^[13, 14].

S'agissant de la même molécule ce résultat prouve définitivement l'influence des propriétés structurales sur les caractéristiques de transition de spin. La résolution des structures cristallines de ces complexes dans leurs deux états de spin représente une opportunité pour la compréhension du phénomène.

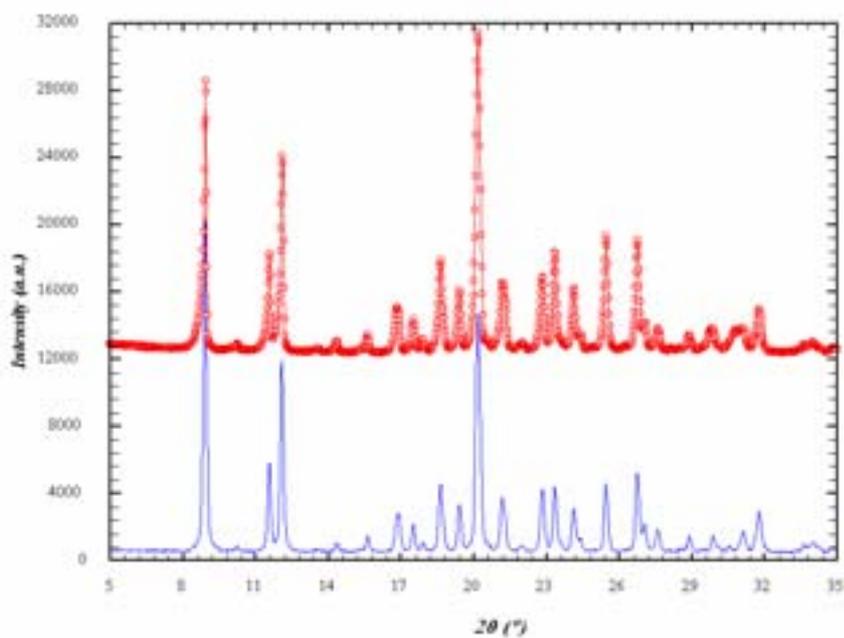
III.2.2.3 - Remarque sur le polymorphisme

Avant de discuter des structures cristallines, il convient de commenter l'aptitude de certains composés de cette famille à exister sous différentes formes cristallographiques. Ce comportement ne se limite pas d'ailleurs à cette famille mais peut être rencontré dans d'autres complexes du Fe(II) à transition de spin^[15-20]. Dans la plupart des cas, les différentes phases ont révélé des caractéristiques magnétiques différentes.

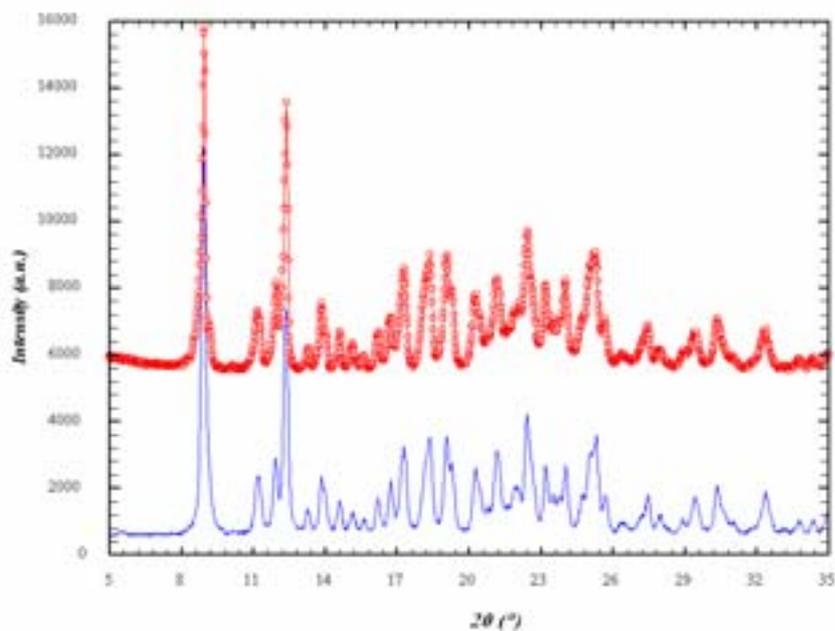
Les trois formes du complexe $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ ^[19], par exemple, conduisent à des caractéristiques de transition de spin très différentes. La forme A, de symétrie triclinique $P\bar{1}$, subit une transition de spin assez graduelle à 176 K, la forme B, de symétrie monoclinique $P2_1/c$, reste haut spin sur tout le domaine de température, alors que la forme C, de symétrie orthorhombique $Pbca$, présente une transition de spin très abrupte avec une hystérésis de 8 K.

De la même façon que pour le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, les différences de comportement de la même molécule en fonction de la symétrie dans laquelle elle cristallise, montrent qu'un simple changement de propriétés structurales peut influencer les caractéristiques de transition de spin. Ainsi, avant de tenter d'identifier les relations possibles entre les propriétés structurales et les propriétés de transition de spin, il apparaît indispensable de connaître précisément la nature de la phase cristalline que l'on étudie lors de mesures de magnétisme. En ce qui concerne le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, nous nous sommes assurés que les poudres utilisées lors des mesures de magnétisme possédaient bien les mêmes structures cristallines que les monocristaux utilisés pour étudier leurs propriétés structurales. Pour cela, nous avons comparé les diffractogrammes de ces poudres aux diffractogrammes simulés obtenus à partir des données issues des monocristaux. La figure III.13, qui représente cette expérience réalisée sur les formes I et II de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, montre sans ambiguïté que les poudres correspondent aux monocristaux. L'ensemble des mesures de magnétisme de la série de complexes $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, étant réalisé sur des échantillons de poudre, nous avons systématiquement effectué les diagrammes de poudre de ces échantillons afin de les comparer aux diffractogrammes simulés.

L'ensemble des diffractogrammes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ est fourni en l'annexe 5.



(a)



(b)

figure III.13. Diffractogrammes de poudre expérimentaux (rouge) et simulés (bleu) du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I (a) et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II (b)

III.2.2.4 - Propriétés structurales

➤ Structures cristallines

La structure cristalline de la phase II de ce complexe a été résolue à 293 K dans l'état haut spin et à 120 K dans l'état bas spin. L'ensemble des données expérimentales ainsi que les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le tableau III.3.

Formule chimique	FeC ₃₈ H ₂₈ N ₆ S ₂	
T (K)	293	120
Etat de spin	Haut spin	Bas spin
Dimensions du cristal (mm ³)	0,15 × 0,10 × 0,10	0,15 × 0,10 × 0,10
Système	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	17,570(5)	17,362(1)
b (Å)	12,602(5)	12,362(1)
c (Å)	17,358(5)	17,050(1)
β (°)	115,68(1)	115,83(1)
V (Å ³)	3464(2)	3294(1)
Diffractomètre	Nonius κ-CCD	Nonius κ-CCD
Type de scan	ω	ω
Radiation	Mo Kα	Mo Kα
μ mm ⁻¹	0,59	0,62
Domaine angulaire θ (°)	1,29 / 25,02	1,30 / 27,48
h min/max	-20 / 20	-22 / 22
k min/max	-14 / 14	-16 / 16
l min/max	-20 / 20	-22 / 22
Réfl. collectées	23166	29088
Réfl. Indépendantes. (R _{int})	6118 (0,041)	7540 (0,053)
Réfl. Observées. (Seuil : I / σ(I))	3906 (2)	5536 (2)
Nb. Paramètres	424	424
R _{obs} (all)	0,051 (0,100)	0,039 (0,072)
wR2 _{obs} (all)	0,144 (0,198)	0,103 (0,144)
S	1,101	1,202
(Δ/σ) _{max}	0,000	0,001
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e ⁻ ·Å ⁻³)	0,68 / -0,88	0,67 / -1,02

tableau III.3. Paramètres expérimentaux liés à la résolution structurale de : [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-II.

La figure III.14, qui représente l'unité asymétrique, montre le désordre présent sur l'un des cycles aromatiques terminaux. Cette anomalie persistant à basse température, le désordre mis en évidence est identifié comme un désordre de position. Néanmoins, ces positions sont trop proches pour être distinguées. Ce type de désordre, fréquent et déjà observé sur d'autres complexes de la série^[4, 17, 18], n'est pas présent sur la forme I de ce complexe.

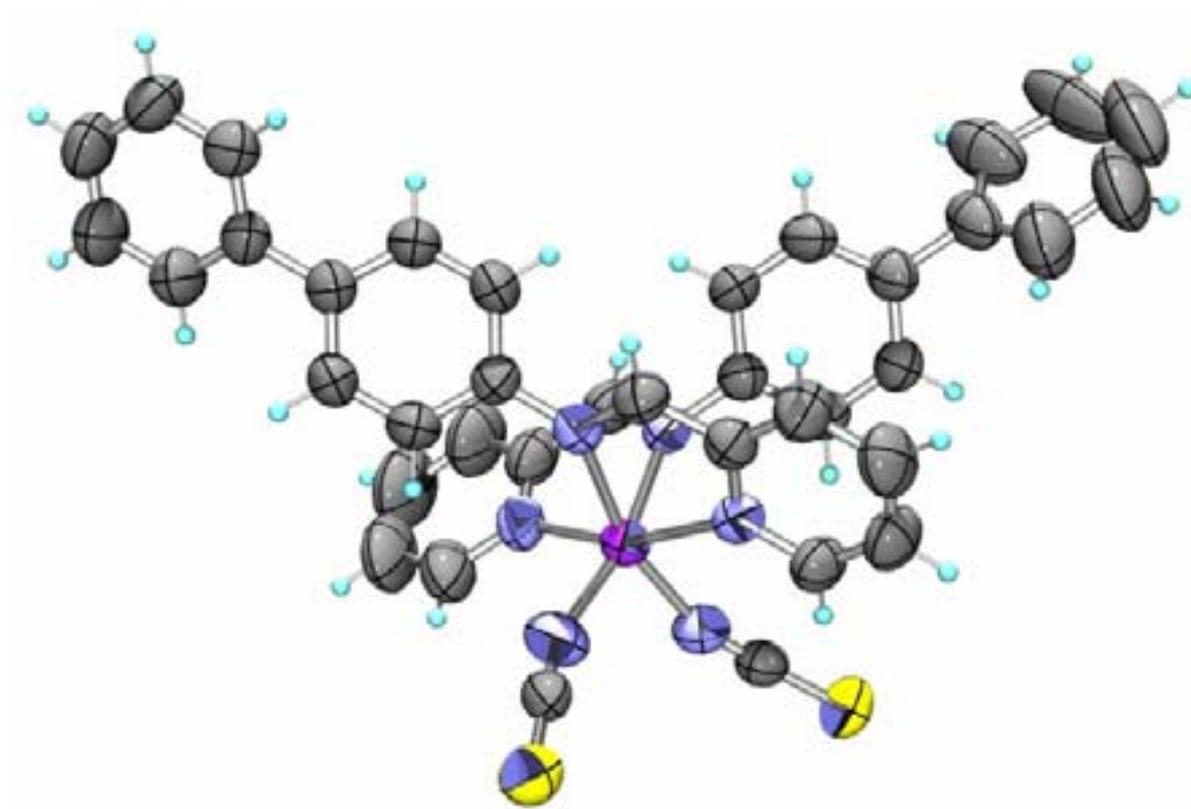


figure III.14. Unité asymétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés à 50% de probabilité.

L'unité asymétrique contient une molécule, la maille cristalline est donc construite sur quatre entités comme tous les complexes de cette famille connus à ce jour.

La figure III.15 représente une vue de la maille cristalline de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II et -I. En première approche, l'arrangement des molécules apparaît similaire dans les deux phases. Par exemple, les deux phases, contenant chacune quatre molécules dans un volume de maille identique, peuvent être considérées aussi compactes l'une que l'autre. Un examen plus attentif des propriétés structurales est donc nécessaire pour expliquer la différence de comportement magnétique des deux formes de ce composé.

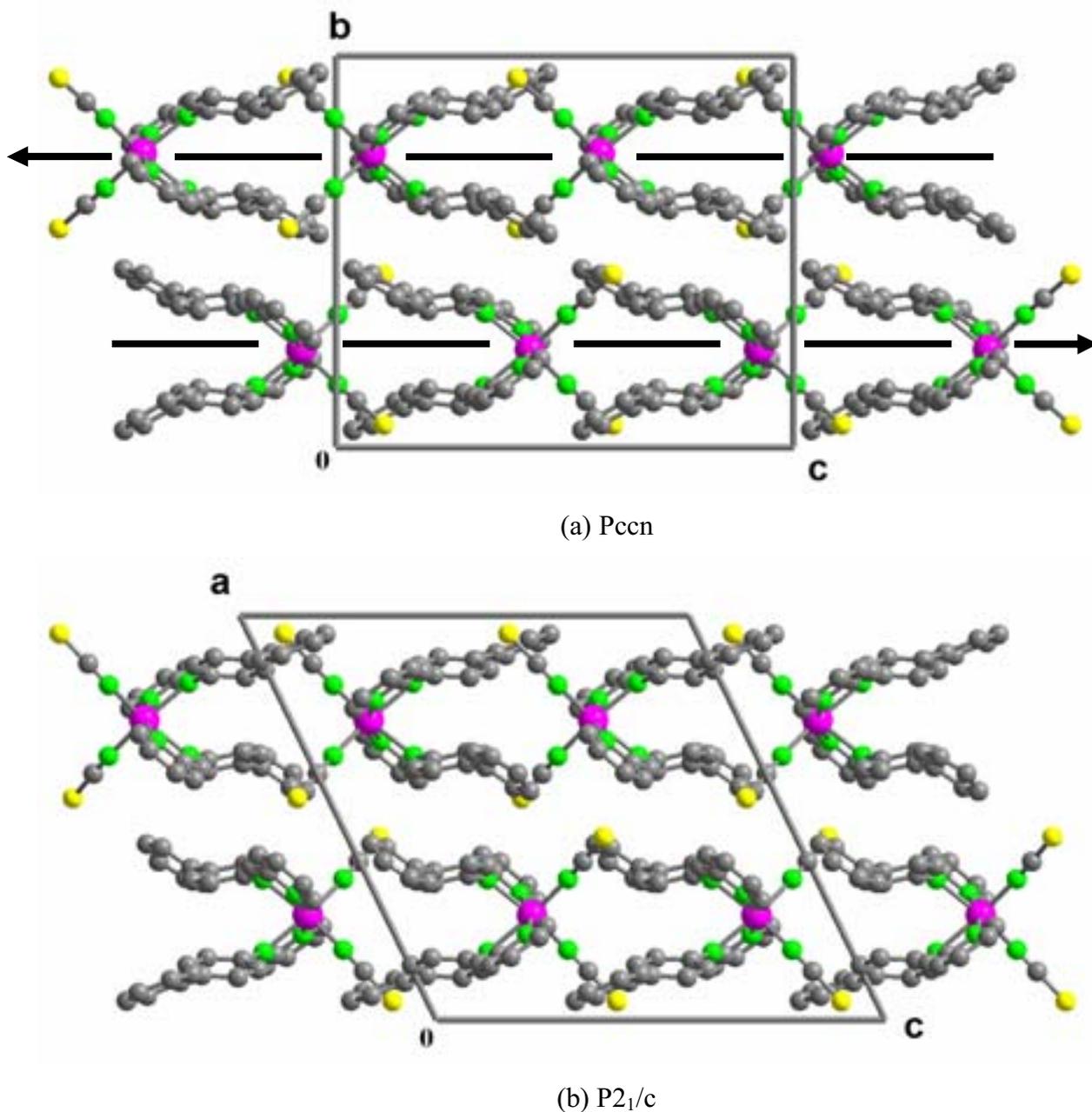


figure III.15. Aperçu de la maille de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, forme I (a) et forme II (b)

➤ *Environnement de l'ion fer II*

Les principales modifications entraînées par la transition de spin se situant au niveau de la sphère de coordination du métal, il est particulièrement intéressant de comparer les géométries des octaèdres de coordination du fer pour les deux polymorphes. Le tableau III.4 regroupe les valeurs des distances Fe-N moyennes pour les branches NCS ($\langle \text{Fe-N}(\text{CS}) \rangle$) ainsi que pour les ligands aromatiques ($\langle \text{Fe-N}(\text{PM}) \rangle$), concernant les formes I et II du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$.

De la même façon que dans les autres complexes de cette famille, le composé [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-II présente à température ambiante des distances Fe-N classiques pour un ion Fe(II) dans l'état haut spin. La distorsion de l'octaèdre de coordination comme attendue pour un complexe dans l'état haut spin est clairement identifiée par la comparaison des 12 angles cis N-Fe-N.

A 120 K, une diminution des distances moyennes Fe-N de l'ordre de 0,20 Å, caractéristique du passage dans l'état bas spin, s'opère. L'analyse des 12 angles cis N-Fe-N montre que la transition de spin s'accompagne d'une régularisation de la symétrie octaédrique conformément à ce qui est observé pour ces complexes lors de la conversion haut spin / bas spin.

Composé	[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-II		[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-I ^[3]	
	298K	120K	298K	140K
<Fe-N(CS)> (Å)	2,071(4)	1,949(2)	2,041(3)	1,939(3)
<Fe-N(PM)> (Å)	2,205(4)	1,966(2)	2,241(3)	1,965(3)
N-Fe-N (°)	74,7(1)	81,0(1)	74,4(1)	80,8(1)
	75,2(1)	81,2(1)	74,4(1)	80,8(1)
	79,8(1)	86,7(1)	78,6(1)	86,6(1)
	90,4(1)	90,0(1)	90,2(1)	88,1(1)
	90,8(1)	90,5(1)	90,2(1)	90,9(1)
	92,3(1)	91,2(1)	93,0(1)	90,9(1)
	92,6(1)	91,2(1)	93,0(1)	93,0(1)
	93,6(1)	91,4(1)	93,4(1)	93,0(1)
	94,8(1)	92,3(1)	96,0(1)	93,3(1)
	96,4(1)	94,2(1)	96,0(1)	93,3(1)
	98,6(1)	94,8(1)	100,9(1)	95,0(1)
	99,5(1)	95,8(1)	100,9(1)	95,0(1)

tableau III.4. Géométrie de l'octaèdre de coordination du fer(II) dans [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-II et [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-I

Un examen attentif de la géométrie de la sphère de coordination du fer n'indique aucune différence notable entre la forme I et la forme II permettant d'expliquer le changement de comportement concernant la transition de spin (abrupte / graduelle). En effet, dans les deux cas la variation moyenne des distances Fe-N, Δr , est de l'ordre de 0,2 Å et la distorsion de l'octaèdre dans l'état haut spin apparaît similaire.

➤ *Suivi des paramètres de maille*

Afin d'analyser la contraction de ce matériau lors de la transition de spin, l'évolution des paramètres de la maille cristalline a été suivie sur le domaine de température 300 - 90 K. La figure III.16 montre l'évolution de ces paramètres en fonction de la température. La lecture de ces courbes montre une contraction considérable de la maille de 300 à 90 K (~ 4,9 % de la valeur à température ambiante). De plus, cette contraction est affectée d'une forte anisotropie. A la transition de spin, \underline{b} et \underline{c} diminuent brutalement alors que \underline{a} augmente.

Cette anisotropie avait également été soulignée lors de l'étude du polymorphe I. Il avait même été envisagé un lien entre cette caractéristique et le caractère abrupt de la transition de spin^[4, 21]. Cette hypothèse peut être aujourd'hui abandonnée puisque l'anisotropie de la contraction thermique est observée de façon similaire dans les polymorphes I et II. L'évolution des paramètres de maille est cependant différente lors de la transition. Dans chaque cas, un des paramètres augmente alors que les deux autres diminuent. Toutefois, le paramètre qui augmente pour la forme I n'est pas le même que celui de la forme II. Le paramètre \underline{a} augmente pour $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-II}$, alors qu'il s'agit de \underline{c} pour $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$.

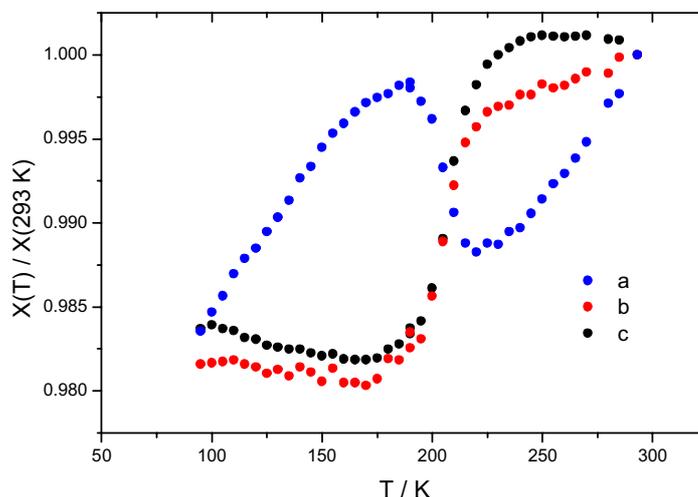


figure III.16. Evolution relative des paramètres de maille \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-II}$. ($\sigma = 0,005 \text{ \AA}$)

L'analyse de l'évolution des paramètres de maille de ce complexe ($[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-II}$) comparée à celle d'un complexe isostructural du cobalt ne présentant pas de transition de spin, $[\text{Co}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, permet de séparer les effets purement thermiques des effets dus à la transition de spin^[22]. La figure III.17 montre, par exemple, l'évolution du volume de la maille pour les deux complexes analogues du fer et du cobalt. La contraction purement thermique de la maille y apparaît identique dans les deux cas. L'écart à basse température représente donc directement la variation de volume uniquement due à la transition de spin. Cette variation, notée ΔV_{sc} , représente $\sim 2\%$ du volume à température ambiante soit $\sim 70 \text{ \AA}^3$. Ce résultat s'inscrit parfaitement dans l'intervalle de valeurs proposées pour ΔV_{sc} concernant d'autres complexes du Fe(II)^[4, 23, 24]. Cette différence de volume correspond notamment à celle proposée pour la forme I du complexe.

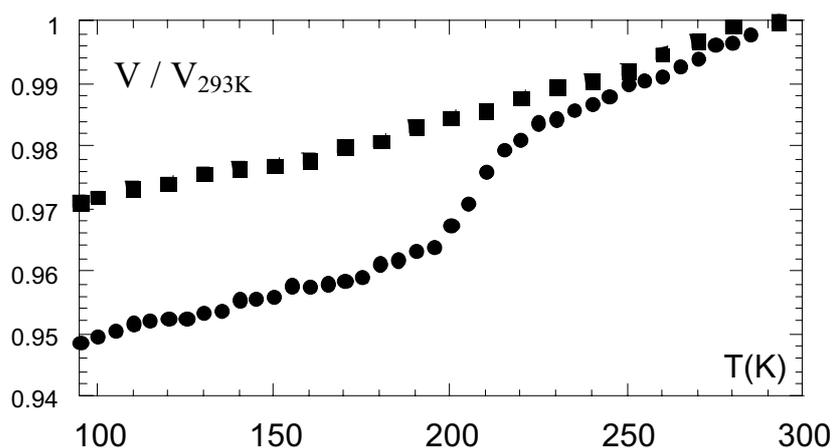


figure III.17. Evolution du volume de la maille de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-II}$ (cercles pleins) et $[\text{Co}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (carrés pleins)^[22].

L'évolution des paramètres de maille du complexe analogue au cobalt, comparée à celle de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-II}$ (figure III.18), montre clairement que les variations brutales de ces paramètres autour de 200 K sont des effets étroitement liés à la transition de spin. En revanche, l'augmentation de l'angle β est un effet purement thermique.

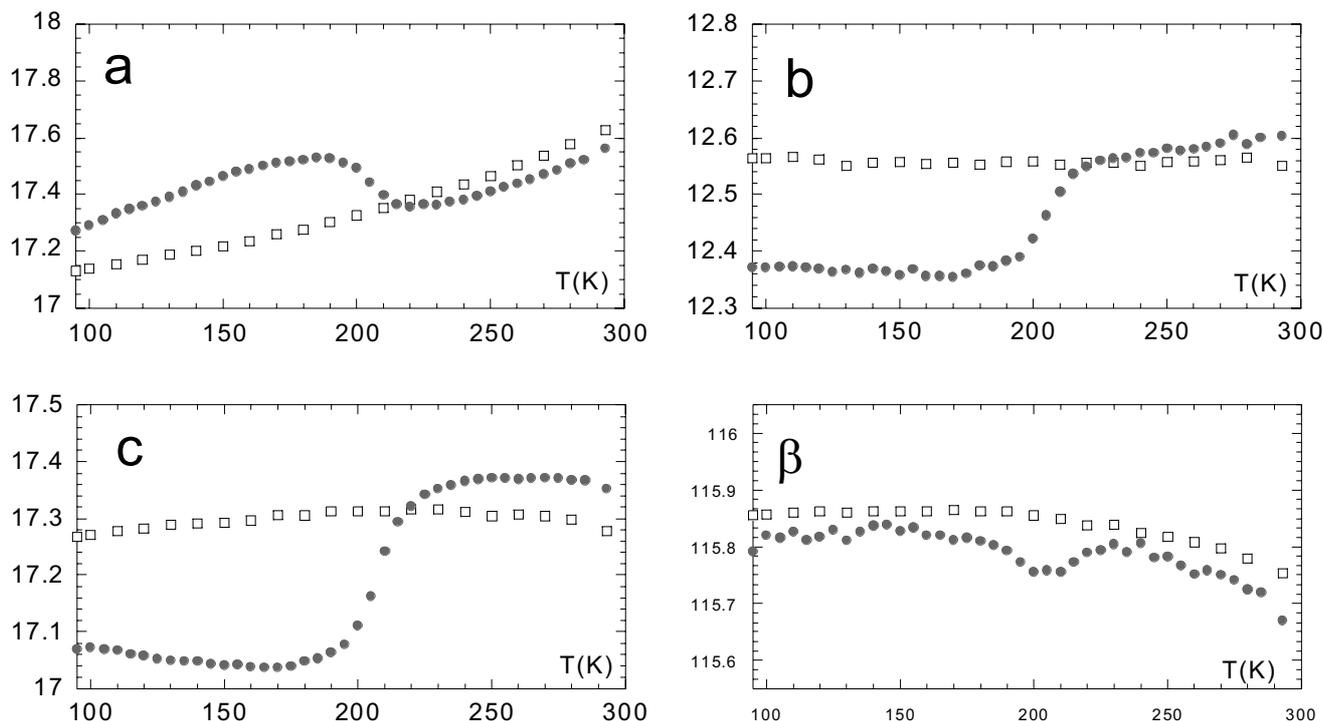


figure III.18. Evolution des paramètres de maille ainsi que de l'angle β dans les complexes $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-II}$ (cercle plein) et $[\text{Co}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (carrés ouverts)^[22].

➤ Empilement moléculaire

De la même façon que dans les autres composés de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, la cohésion du réseau est assurée par l'existence d'un nombre important d'interactions π . Là encore, l'agencement moléculaire peut être décrit par un système de deux types d'interactions ; les interactions de type π - π entre les cycles aromatiques de deux molécules voisines et des interactions à caractère hydrogène impliquant les atomes de soufre des branches NCS.

Le réseau d'interactions π ne présente pas de différence significative avec celui de la phase orthorhombique pourtant plus coopérative au regard de la transition de spin. En effet, il existe dans la phase II comme dans la phase I un grand nombre de contacts C-C correspondant à ce type d'interactions compris dans un domaine de valeurs allant de 3,40 à 3,60 Å environ. En revanche, des différences significatives apparaissent au niveau des contacts de type hydrogène. En particulier, les distances soufre - carbone représentatives de l'interaction entre l'atome de soufre des branches NCS et un hydrogène aromatique d'une

molécule voisine sont très différentes. Une fois encore cette observation est en accord avec celle constatée sur les autres complexes de la série et sera discutée au paragraphe III.3.

Une différence supplémentaire importante entre les deux phases de ce complexe se situe au niveau de l'alignement des atomes de fer. En effet, pour des raisons de symétrie, les atomes de fer sont alignés sur un axe 2 suivant le paramètre c dans la phase I orthorhombique, alors que cet alignement disparaît pour laisser place à un agencement en zigzag dans la phase II monoclinique (figure III.4). Cette différence peut expliquer pourquoi l'augmentation du paramètre c lors de la transition de spin pour le complexe orthorhombique ($[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I) ne se retrouve pas pour la forme II. En effet, la capacité de réarrangement dans cette direction est différente dans la forme I et II de ce complexe puisque les atomes de fer sont tous alignés dans la forme I alors qu'ils forment un zigzag dans la direction b dans la forme II (figure III.15).

III.2.3 - $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$

Le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ diffère du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (figure III.2d) par la présence d'un cycle thiophène terminal à la place du cycle phényle (figure III.19).

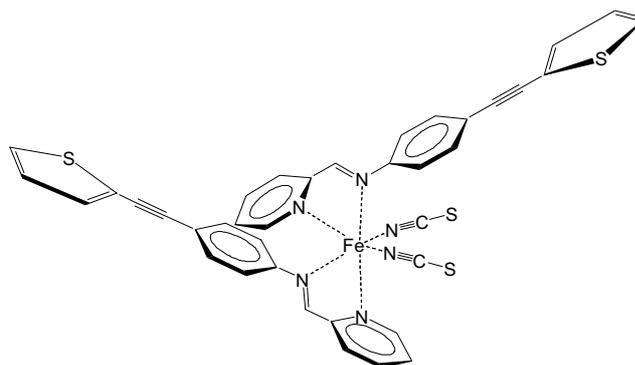


figure III.19. Vue schématique du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$.

La stratégie adoptée ici est donc d'observer si la similitude avec le complexe précédent permet d'obtenir le même type de propriétés de transition de spin avec boucle d'hystérésis.

III.2.3.1 - Synthèse

La synthèse de ce complexe fait appel aux mêmes étapes que la synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$. En effet, la première partie de la synthèse consiste comme dans ce dernier cas à obtenir la *p*-éthynylaniline à partir de la *p*-iodoaniline^[10]. Les trois étapes nécessaires à cette synthèse ont été développées au paragraphe III.2.1.1.

La *p*-éthynylaniline ainsi formée réagit alors avec le 2-Iodothiophène pour former le 4-(thiényléthynyl)aniline. La base de Schiff correspondante PM-ThEA est obtenue par condensation avec la 2-pyridinecarboxaldéhyde. Enfin, des cristaux noirs de $[\text{Fe}(\text{PM-ThEA})_2(\text{NCS})_2]$ (figure III.19) sont obtenus par diffusion lente de $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]$ dissous dans le méthanol d'une part, et du ligand PM-ThEA dissous dans le dichlorométhane d'autre part, dans un tube en H contenant du méthanol.

III.2.3.2 - Propriétés magnétiques

➤ Echantillon fraîchement préparé

La courbe représentant le produit $\chi_M T$ en fonction de T , réalisée sur un échantillon fraîchement préparé (figure III.20), montre une transition de spin centrée autour de 224 K avec une boucle d'hystérésis de 40 K environ. La transition de spin lors de la phase de chauffage est beaucoup plus graduelle que celle s'opérant en mode refroidissement. Cette observation est en contradiction avec le modèle théorique de Slichter et Drickamer qui prévoit une boucle d'hystérésis symétrique lorsque les complexes présentent une forte coopérativité^[11, 25].

L'hystérésis observée lors du premier cycle de température n'est pas maintenue lors des cycles suivants. Dès le deuxième cycle le comportement magnétique de $[\text{Fe}(\text{PM-ThEA})_2(\text{NCS})_2]$ change pour adopter une transition de spin dont les caractéristiques correspondent parfaitement à la branche la plus graduelle de la boucle d'hystérésis. Lors des cycles de température suivants, la transition de spin de ce complexe adopte définitivement les caractéristiques observées lors du second cycle. Ce comportement suggère une modification irréversible du complexe après le premier traitement thermique.

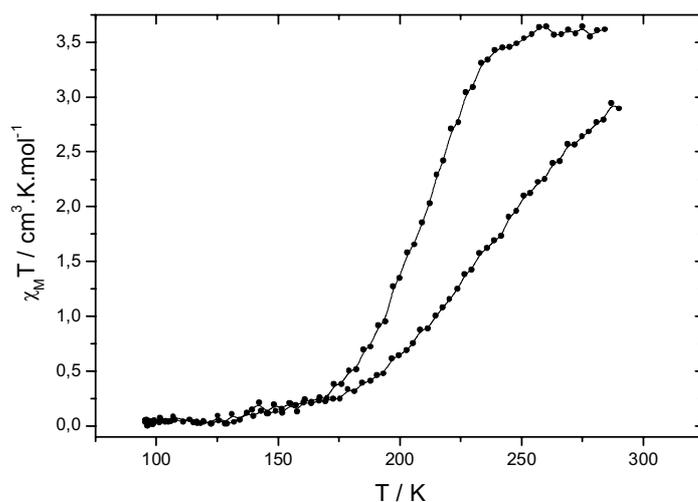


figure III.20. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$, échantillon fraîchement préparé.

➤ *Echantillon ancien*

Les mesures des propriétés magnétiques, effectuées sur un échantillon de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ quelques mois après sa synthèse, mais vierge de toute expérimentation, sont représentées sur la figure III.21.

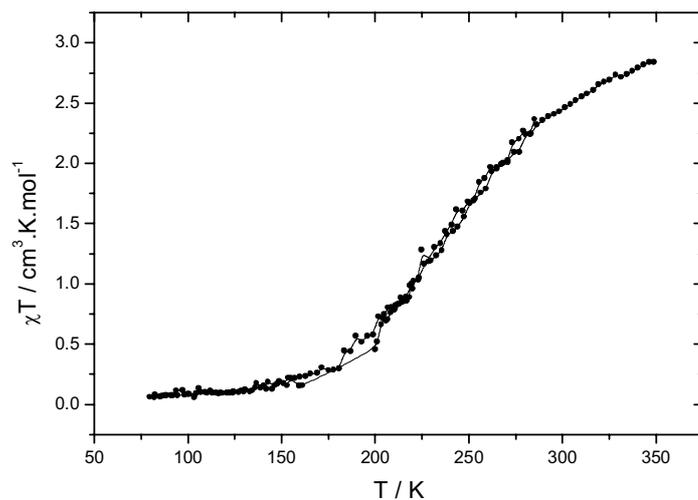


figure III.21. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$, échantillon ancien.

Cet échantillon présente une transition de spin très graduelle à 243 K sans hystérésis qui correspond parfaitement à celle observée lors du second cycle de température sur le même complexe mesuré très peu de temps après sa synthèse. Ainsi, la modification irréversible que subit ce composé fraîchement préparé lors du premier traitement thermique semble s'opérer également à température ambiante au bout d'un certain temps. Cette remarque suggère l'existence d'une phase métastable dont la cinétique de relaxation est assez lente à température ambiante. Les deux phases pourront donc être analysées par diffraction des rayons X afin d'obtenir leurs propriétés structurales. Il convient, de façon à bien identifier la forme du complexe étudié par la suite, de séparer la dénomination des deux phases de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$. Ainsi, nous appellerons la phase métastable, forme I et la phase stable, forme II.

A basse température, les structures cristallines des formes I et II sont identiques, ainsi la différenciation des deux formes de ce complexe n'est utile qu'au-delà de la température de transition de spin.

III.2.3.3 - Propriétés structurales

Le tableau III.5 regroupe l'ensemble des données expérimentales liées à la résolution de la structure de ce complexe dans l'état haut spin et dans l'état bas spin.

Formule	C ₃₈ H ₂₂ N ₆ S ₄ Fe		
Phase	I	II	[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]
Température (K)	293	293	120
Etat de spin	HS	HS / BS	BS
Dimensions du cristal (mm ³)	0,775 × 0,175 × 0,15	0,775 × 0,175 × 0,15	0,775 × 0,175 × 0,15
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique	Orthorhombique
groupe d'espace	P2 ₁ /c	Pccn	Pccn
a(Å)	15,460 (1)	14,323(1)	14,214(3)
b(Å)	14,569 (6)	14,658(1)	14,360(3)
c(Å)	16,773 (3)	17,567(1)	17,368(4)
β(°)	92,29 (1)	90,00	90,00
V(Å ³)	3775 (2)	3688(1)	3545(1)
Diffractomètre	Nonius CAD-4	Nonius κ-CCD	Smart CCD
type de scan	ω	ω	ω
Radiation	Mo/Kα (0,71069 Å)	Mo Kα (0,71069 Å)	Mo Kα (0,71069 Å)
μ (mm ⁻¹)	0,66	0,67	0,70
Domaine angulaire θ (°)	2,25 - 25,96	1,99 - 27,86	2,02-30,49
h min/max	-1/19	-18/18	-20/19
k min/max	-1/14	-19/19	-20/19
l min/max	-20/20	-23/23	-24/24
Réflexions mesurées	8264	30376	43302
Réflexions indépendantes (R _{int})	6851 (0,025)	4386 (0,053)	5171 (0,036)
Réfl. Observées. (Seuil : I / σ(I))	3857 (2)	2577 (2)	4265 (2)
nb de paramètres	516	241	295
R _{obs} (all)	0,056 (0,117)	0,054 (0,111)	0,039 (0,051)
wR _{2obs} (all)	0,118 (0,143)	0,155 (0,213)	0,096 (0,107)
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e ⁻ .Å ⁻³)	0,37 / -0,22	0,63 / -0,82	0,58 / -0,45

tableau III.5. Données cristallographiques pour [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂] à 293 K et 120 K

➤ [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂]-I, état haut spin

[Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂]-I cristallise, à température ambiante (état haut spin) dans le système monoclinique P2₁/c. La molécule [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂]-I présente un désordre

statistique de position qui affecte chaque extrémité des branches aromatiques au niveau des cycles thiophènes. Ce désordre est lié à la dissymétrie du cycle lui-même qui peut prendre plusieurs positions non équivalentes. Ce désordre est statistique, la seule règle fixant la position apparente du cycle est la probabilité qu'il adopte l'une ou l'autre des positions équivalentes. Ici, comme la figure III.22 le suggère, l'affinement de la structure à 120 K montre l'existence de deux positions équiprobables pour les cycles thiophènes.

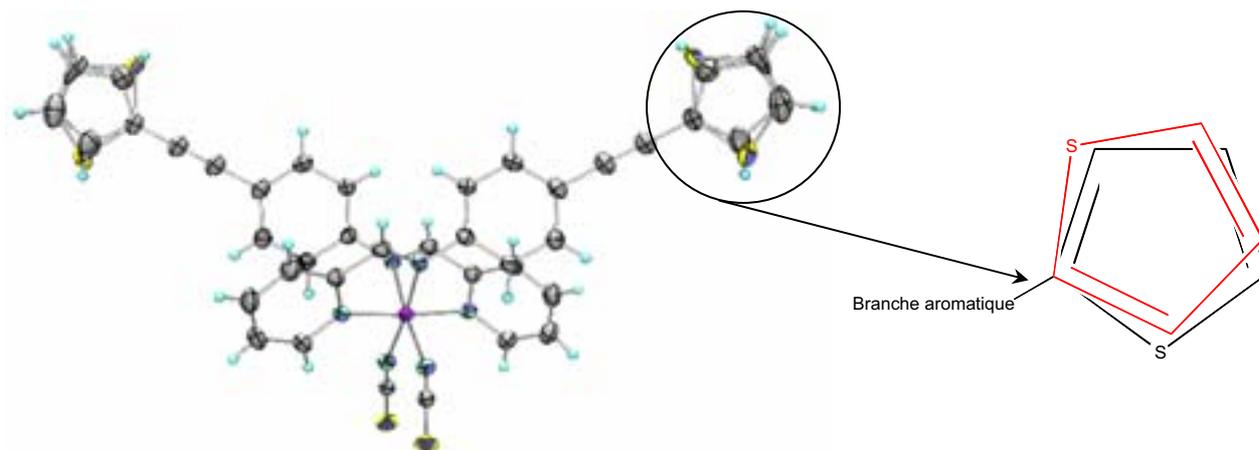


figure III.22. Les deux positions du groupe thiophène traduisant le désordre statistique dans la molécule $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$

A température ambiante, l'agitation dynamique vient s'ajouter à ce désordre statistique. Il en résulte une très grande anisotropie des ellipsoïdes d'agitation thermique au niveau des cycles thiophènes terminaux (figure III.23).

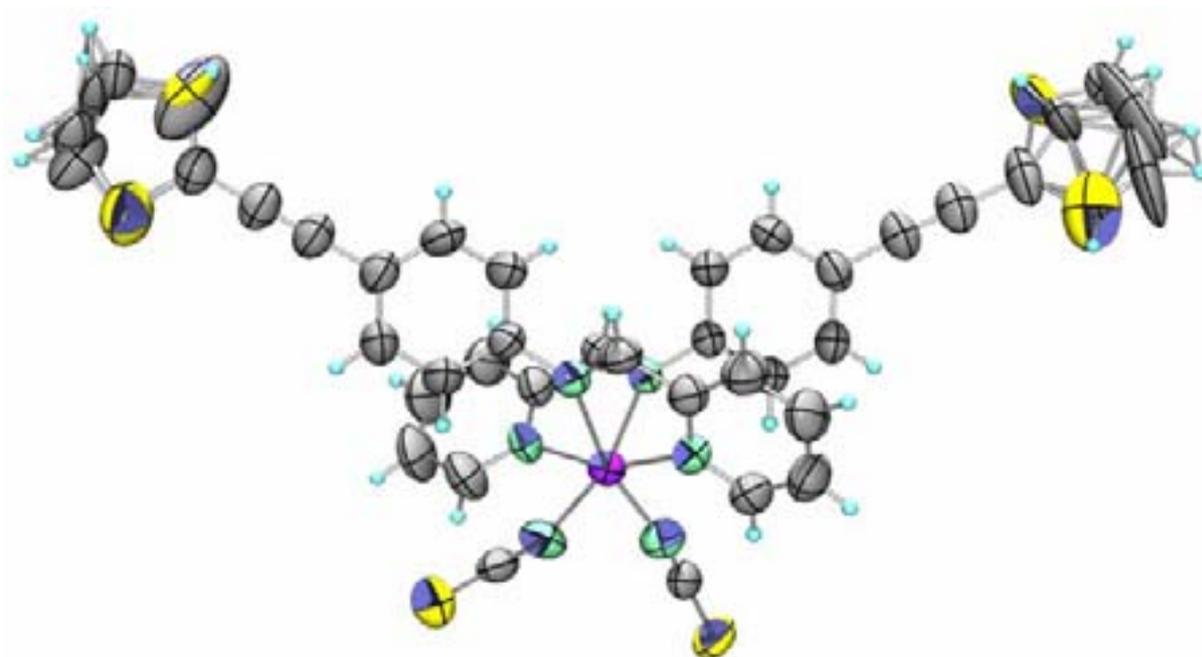


figure III.23. Structure de la molécule $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -I à 293 K, les ellipsoïdes d'agitation thermique sont à 50% de probabilité

➤ $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II, état haut spin

La structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II, issue d'un composé synthétisé plusieurs mois au préalable, est différente de celle de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -I. Le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II cristallise à température ambiante dans le système orthorhombique Pccn (tableau III.5).

La structure moléculaire du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II, en revanche, diffère peu de celle de la phase I. On retrouve le désordre statistique au niveau des cycles thiophènes terminaux avec, toutefois, une meilleure définition (figure III.24).

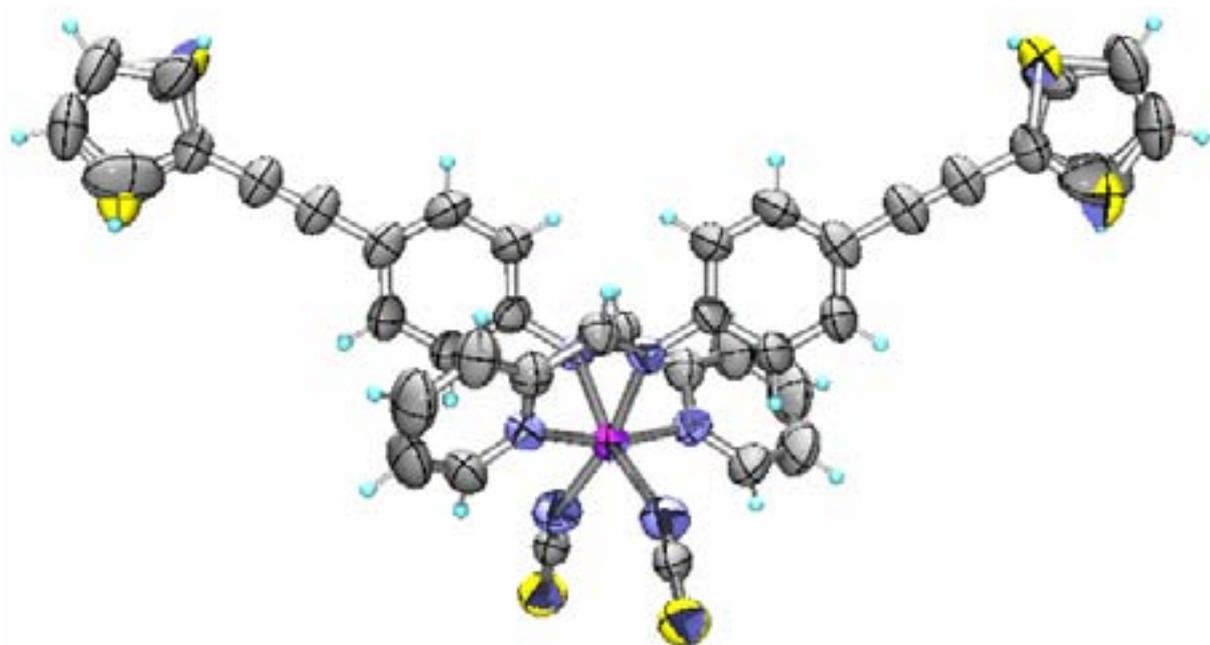


figure III.24. Structure de la molécule $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II à 293 K, forme orthorhombique, les ellipsoïdes d'agitation thermique sont à 50% de probabilité

Dans les deux cas, $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -I et II, la cohésion est assurée par un réseau d'interactions π . L'empilement moléculaire de ces deux phases reste similaire à ceux des autres composés de la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. La principale différence entre les deux formes concerne l'alignement ou le non-alignement des atomes de fer. Ceci se traduit par la présence d'un axe 2 dans la phase orthorhombique qui est absent dans la phase monoclinique (figure III.25).

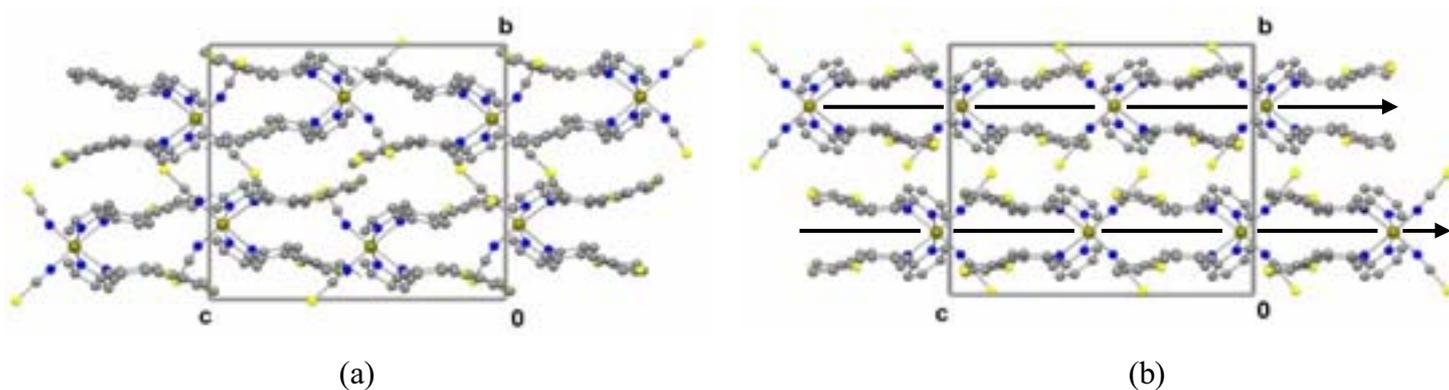


figure III.25. Aperçu de la maille de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$ (a) et $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]\text{-II}$ (b)

➤ $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$, état bas spin

Le tableau III.5 regroupe l'ensemble des données expérimentales liées à la résolution de la structure de ce complexe dans l'état bas spin. A 120 K (état bas spin), le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$ subit une transition structurale qui l'amène vers un système orthorhombique Pccn correspondant à la structure basse température de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]\text{-II}$. Le désordre présent à température ambiante sur les cycles terminaux se retrouve à basse température confirmant ainsi le type de désordre rencontré. L'empilement moléculaire est identique à celui de la phase II. La phase monoclinique de départ étant métastable, cette transition structurale est irréversible.

Ce changement de groupe d'espace à basse température vers la forme II du complexe explique parfaitement le comportement magnétique de ce complexe. Le caractère irréversible de la transition structurale initiale explique, par exemple, que l'hystérèse apparente présente dans les propriétés magnétiques au cours du premier cycle de température disparaisse au cours des cycles suivants.

Il reste maintenant à identifier les paramètres structuraux responsables des propriétés magnétiques différentes entre la forme I et la forme II.

➤ *Suivi des paramètres de maille*

Le suivi des paramètres de maille effectué sur ce composé confirme le caractère irréversible de la transition structurale. L'angle β mesuré de 90 à 350 K au cours de la remontée en température reste inchangé et égal à 90 °. Ainsi, le cristal ne revient jamais dans le système monoclinique de départ mais adopte définitivement la symétrie orthorhombique.

La figure III.26 montre l'évolution relative des paramètres \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} en remontée de température pour le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II. Chacun de ces paramètres évolue en suivant le caractère très graduel de la transition de spin. Seuls les paramètres \underline{a} et \underline{c} présentent des points d'inflexion témoins de la présence de la transition de spin. Là encore, bien que la transition soit graduelle, la dilatation de la maille cristalline s'opère de façon anisotrope. En effet, le paramètre \underline{b} augmente beaucoup plus rapidement que les paramètres \underline{a} et \underline{c} . Toutefois, contrairement au complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II dont l'évolution du paramètre \underline{a} est inversée à la transition de spin (figure III.18), les trois paramètres évoluent ici de façon monotone. En revanche, nous pouvons observer que ce comportement monotone ne semble pas se retrouver dans le cas de la phase métastable $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -I, pour laquelle le paramètre \underline{c} augmente entre l'état haut spin à 293 K et l'état bas spin à 120 K. Ce comportement est vraisemblablement une signature de la transition structurale.

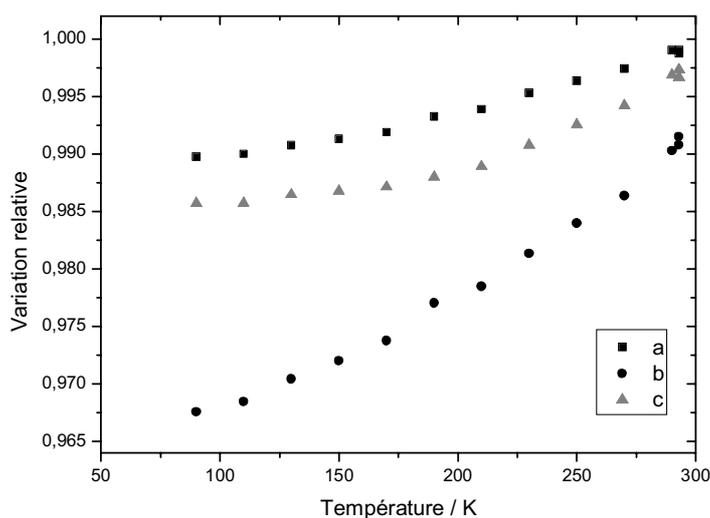


figure III.26. Variation relative des paramètres de maille de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II

L'évolution du volume de la maille cristalline en fonction de la température ne présente pas de rupture de pente et diffère peu de celle attendue pour un composé ne possédant pas de transition de spin. L'examen de la variation du volume de la maille cristalline est donc insuffisant pour repérer la transition de spin pour le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II (figure III.27).

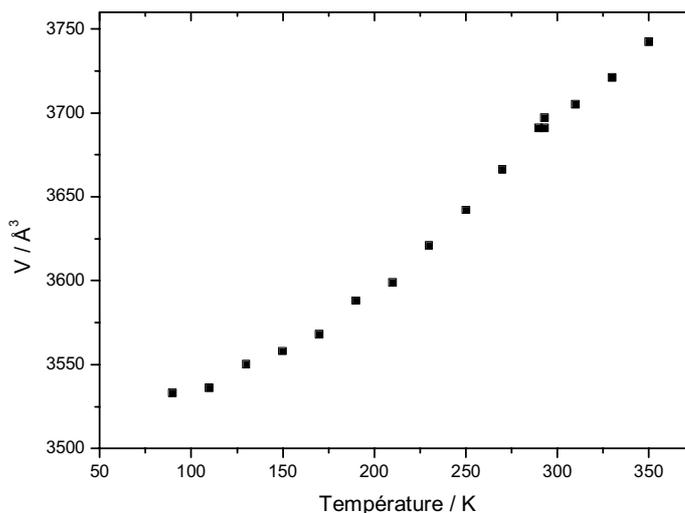


figure III.27. Variation du volume de la maille cristalline de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II

III.2.3.4 - Discussions

➤ Environnement de l'ion fer II

Le tableau III.6 regroupe les valeurs des distances Fe-N ainsi que celles des 12 angles au centre de l'octaèdre de coordination du fer. Là encore, pour le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -I à température ambiante, les distances Fe-N ainsi que les angles N-Fe-N sont caractéristiques d'un état haut spin (liaisons métal - ligands longues et géométrie octaédrique distordue). A basse température, après la transition structurale, ces valeurs correspondent cette fois-ci clairement à un état bas spin (distances Fe-N plus courtes et régularisation de l'octaèdre FeN_6).

En ce qui concerne la phase [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂]-II à température ambiante, les valeurs des distances Fe-N et des angles N-Fe-N suggèrent un état haut spin. Cependant, les longueurs métal - ligands apparaissent plus courtes et la géométrie de l'octaèdre moins déformée que dans la phase I de ce complexe. Un tel comportement peut s'expliquer par les propriétés magnétiques de ce composé (figure III.21). A température ambiante, ce complexe n'est pas totalement dans l'état haut spin. La géométrie de l'octaèdre révèle ainsi la présence de la fraction bas spin résiduelle. L'état de spin de ces complexes est donc clairement indiqué par la géométrie de la sphère de coordination du fer même si cet état n'est pas totalement peuplé.

Composé	[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]		
	I	II	I / II
Phase	I	II	I / II
Température	293K	293 K	120K
Etat de spin	HS	HS / BS	BS
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique	Orthorhombique
<Fe-N(CS)> (Å)	2,063(4)	2,044(4)	1,949(2)
<Fe-N(PM)> (Å)	2,221(4)	2,160(4)	1,966(2)
N-Fe-N (°)	73,6(1)	75,4(1)	80,5(1)
	73,7(1)	75,4(1)	80,5(1)
	79,4(1)	79,8(1)	84,9(1)
	90,9(1)	93,5(1)	88,0(1)
	91,0(1)	93,5(1)	88,0(1)
	92,4(1)	93,7(1)	90,3(1)
	92,5(1)	93,7(1)	92,6(1)
	93,5(1)	94,6(1)	92,6(1)
	94,6(1)	94,6(1)	95,1(1)
	96,5(1)	94,9(1)	95,1(1)
	99,9(1)	95,0(1)	96,2(1)
100,5(1)	95,0(1)	96,2(1)	

tableau III.6. Géométrie de l'octaèdre de coordination du fer(II) dans [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂]

➤ *Empilement moléculaire*

Comme pour les complexes précédemment étudiés, les interactions intermoléculaires de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ peuvent être séparées en deux catégories suivant les directions considérées. La cohésion du réseau est assurée essentiellement par des interactions de type π - π entre les cycles aromatiques de molécules voisines et par des interactions à caractère hydrogène faisant intervenir l'atome de soufre des branches NCS. Si l'on considère maintenant les interactions π - π , dans l'état haut spin à température ambiante, la forme monoclinique du complexe ($[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -I) présente des contacts particulièrement court (3.32 Å). Rappelons que seul le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ présentait dans les mêmes conditions des interactions π - π similaires. Ces contacts très courts associés à une transition structurale à basse température différencient ces deux arrangements structuraux de tous ceux des autres composés de la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. La similitude entre les deux complexes renforce l'hypothèse selon laquelle cette interaction serait responsable de la transition structurale à basse température. Ce point est par ailleurs confirmé par l'absence de contacts aussi courts dans la forme orthorhombique ($[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II), qui ne présente plus de transition structurale. L'apparition de cette transition structurale peut se comprendre si l'on considère que ces distances C-C très courtes gênent la contraction dans la direction de ce contact et imposent une réorganisation structurale importante lors de la contraction due à la transition de spin.

Concernant les interactions soufre-hydrogène, la détermination des propriétés structurales de ce nouveau complexe démontre, là encore, le rôle important de ces interactions dans les complexes de cette série. En effet, ces interactions apparaissent différentes suivant les complexes et semblent suivre le caractère plus ou moins coopératif de la transition de spin. Pour $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -I, par exemple, ces interactions peuvent être considérées moins fortes que pour $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I, du même ordre de grandeur que pour $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ et plus fortes que pour $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II. Rappelons par ailleurs que les quatre complexes précédents sont, respectivement, de moins en moins coopératifs.

Si nous comparons maintenant les structures des deux formes de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$, nous constatons que les interactions S...H(C) apparaissent plus fortes pour $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -I que pour $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -II. Ainsi, les interactions de type hydrogène semblent être de beaucoup plus faible amplitude pour la phase orthorhombique, moins coopérative, que pour la phase monoclinique. Ce résultat souligne, ici encore, une

relation entre ces interactions et la coopérativité. Cette remarque attire particulièrement notre attention comme cela avait été le cas lors de l'étude des deux phases du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$. L'étude complète de ce type d'interaction sera alors pleinement discutée au paragraphe III.3.3.

III.3 - Modifications structurales et caractéristiques magnétiques de la transition de spin

L'étude de l'ensemble de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ nous permet maintenant de connaître suffisamment de structures cristallines de ces complexes pour identifier les différences dues à la transition de spin. En étendant ces investigations à l'ensemble des complexes à transition de spin du fer(II) du type $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$, nous soulignerons la pertinence de l'ensemble des nouveaux paramètres structuraux proposés pour caractériser la conversion de spin.

Les objectifs principaux de cette section sont donc les suivants:

- Dégager clairement l'ensemble des modifications structurales dues au changement d'état de spin en proposant de nouveaux paramètres capables de décrire précisément ces modifications.
- Identifier les paramètres utilisables pour établir les liens entre l'amplitude de ces modifications et les différences observées dans les caractéristiques de transition de spin au sein de la famille de complexes du Fe(II) de formule générale $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$.

Nous savons, pour répondre à ces questions, que les principales modifications entraînées par la transition de spin se situent autour de la sphère de coordination du métal. Ainsi, nos efforts se tourneront dans un premier temps vers l'analyse de la déformation de la géométrie de coordination du fer que nous étudierons en terme de contraction puis de déformation. Dans chaque cas nous essaierons de repérer le lien existant ou non avec les caractéristiques de transition de spin telles que, par exemple, la température de transition $T_{1/2}$, ou la température limite de photo-inscription T(LIESST). Nous terminerons par l'étude plus délicate des interactions intermoléculaires en essayant d'identifier les contacts liés à la coopérativité du système. Nous proposons de commencer cette analyse par l'étude des divers comportements de contraction de ces matériaux en fonction de la température.

III.3.1 - Modification des mailles cristallines

Comme nous l'avons déjà constaté avec les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, deux paramètres vont concerner directement la transition de spin : l'anisotropie de contraction et la variation du volume de la maille due uniquement à la conversion de spin. Les paragraphes suivants traitent de ces deux paramètres.

➤ *Anisotropie de contraction*

L'anisotropie de contraction thermique est une caractéristique générale des matériaux moléculaires qui cristallisent souvent dans des systèmes à symétrie peu élevée. En ce qui concerne les composés à transition de spin, il convient de séparer les modifications issues d'effet purement thermique de celles issues de la transition de spin.

L'anisotropie de contraction des mailles cristallines peut être analysée à travers l'évolution des paramètres de mailles mesurés sur un large domaine de température incluant la zone de transition de spin.

Ce type d'expérience réalisé sur les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ confirme dans un premier temps les observations précédemment reportées pour les complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ ^[6, 26, 27], à savoir,

- Les variations plus ou moins brusques des paramètres de maille autour de la température de transition sont liées au caractère plus ou moins abrupt de la transition.
- Le caractère anisotrope de l'évolution des paramètres de maille semble lié aux systèmes très coopératifs.
- Une brusque variation des paramètres de maille accompagnant la transition de spin, n'implique pas forcément la présence d'une transition structurale avec changement de symétrie.

Une analyse plus approfondie nous permet de dégager certaines précisions. Alors que $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I et $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ révèlent une grande anisotropie de contraction (un paramètre diminue, un augmente et le troisième reste quasiment constant), $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ présentent un caractère plus isotrope. Ceci est en accord avec les hypothèses selon lesquelles l'anisotropie de contraction de la maille cristalline joue un rôle primordial dans coopérativité du système. Cependant, de façon intéressante, $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II dont la transition de spin est graduelle possède une anisotropie de contraction comparable, en première approche, à celle de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I dont la transition de spin est extrêmement abrupte. Cet exemple démontre la nécessité de rester prudent. Le rôle de l'anisotropie par rapport à la coopérativité des systèmes à transition de spin n'est plus aussi évident.

En utilisant l'étude de l'évolution des paramètres de maille, il est possible de déterminer les directions de plus forte et plus faible contraction du cristal. Ces directions pour le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II semblent influencer différemment les interactions de type $\pi - \pi$ et celles à caractère hydrogène. Il apparaît, par exemple, que l'espace intermoléculaire correspondant au premier type d'interaction, situé dans le plan bc pour ce complexe, est bien moins affecté par la température que celui correspondant aux interactions impliquant les branches NCS.

➤ *Différence de volume entraînée par la transition de spin*

La contraction ou la dilatation de la maille cristalline peut être directement analysée par l'évolution du volume. Dans ce cas, seul le caractère moyen isotrope de la contraction est conservé. Un des résultats attendu de ces observations est l'estimation de la contraction volumique uniquement due à la transition de spin.

Comme nous l'avons vu dans la partie I, l'évolution du volume de la maille lors d'une transition de spin est largement corrélée au taux de conversion et à l'allure de la transition^[28, 29]. Une transition de spin abrupte entraîne ainsi une variation brutale du volume de la maille cristalline alors qu'une transition graduelle est accompagnée par une variation douce^[6, 29, 30].

Au-delà des informations apportées par l'allure de la contraction de la maille, l'amplitude de cette variation peut être très utile pour l'estimation des énergies d'interaction entre molécules^[23, 31]. Toutefois, la seule détermination des structures cristallines d'un complexe dans l'état haut spin et dans l'état bas spin n'est pas suffisante pour accéder à cette

variation de volume noté ΔV_{SC} . Il est indispensable de tenir compte de l'effet de la température. La procédure suivie pour atteindre un tel résultat, consiste donc à réaliser un suivi des paramètres de maille sur une large plage de température comprenant la transition de spin et à éliminer la contribution purement thermique. Les résultats obtenus dans de telles conditions ont conduit à des valeurs de ΔV_{SC} allant de 70 \AA^3 à 90 \AA^3 pour les complexes de la famille [Fe(PM-L)₂(NCS)₂]^[4, 32]. L'amplitude de ces variations peut être comparée à celle obtenue précédemment pour les complexes [Fe(phen)₂(NCS)₂] et [Fe(btz)₂(NCS)₂]^[26] où ΔV_{SC} prend, respectivement, les valeurs 44 \AA^3 et 47 \AA^3 . De façon intéressante, ces valeurs correspondent toutes à $\sim 2 \%$ du volume de la maille à température ambiante. Ce résultat est également confirmé par l'étude comparative entre le complexe [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-II et son homologue de Co(II) qui ne présente pas de transition de spin. La différence de volume, $\Delta V_{SC} = 70 \text{ \AA}^3$, correspond, là encore, à 2% du volume la maille de ce complexe à température ambiante^[22].

Ainsi, la contraction volumique induite par la modification de l'état de spin apparaît similaire pour l'ensemble des complexes de la famille [FeL_n(NCS)₂] qui présente pourtant des propriétés magnétiques différentes. Ce résultat indique que la coopérativité de la transition de spin n'est pas reliée à l'amplitude de la variation de la maille cristalline entre l'état haut spin et l'état bas spin.

Par ailleurs, la mesure de ΔV_{SC} a été considérée ici uniquement dans le cas de la transition de spin thermique. Or, le changement d'état de spin peut s'opérer également sous l'effet d'une irradiation lumineuse ou par l'application d'une pression. Dans le cas de cette dernière perturbation, une mesure similaire de la variation du volume de la maille cristalline peut être réalisée. De telles expériences ont été rapportées sur très peu d'exemples. Il est en conséquence imprudent, à ce jour, de proposer des conclusions définitives. Toutefois, il semblerait que l'amplitude de la variation de volume obtenue soit dépendante de la méthode utilisée pour induire la transition de spin (température, pression). Il a notamment été décrit sur les complexes complexes [Fe(phen)₂(NCS)₂] et [Fe(btz)₂(NCS)₂] que la variation de volume due à la transition de spin induite par la pression $\Delta V_{SC}(P)$ était supérieure de 10 \AA^3 aux variations $\Delta V_{SC}(T)$ correspondantes^[26]. Afin de confirmer ce dernier point, il devient nécessaire d'accroître le nombre de données structurales sous pression et d'examiner si un tel effet est également observé sous irradiation. Dans un tel contexte, rappelons que pour obtenir une valeur précise de la variation de volume uniquement due à la transition de spin il est nécessaire de s'affranchir des effets de contraction dus à la température ou à la pression. Ceci est réalisable uniquement dans le cas où les deux états de spin peuvent être obtenus à la même

température et la même pression. La résolution structurale à basse température sous irradiation permet de remplir ces conditions grâce à l'utilisation de l'effet LIESST. Il sera alors possible d'obtenir avec précision la variation de volume uniquement due à la transition de spin $\Delta V_{sc}(L)$, qui pourra être comparée à $\Delta V_{sc}(T)$ et $\Delta V_{sc}(P)$.

L'étude structurale complète d'un complexe à transition de spin dans de telles conditions fera l'objet du chapitre IV.

III.3.2 - Géométrie de l'octaèdre de coordination du fer.

III.3.2.1 - Distances Métal - ligand

➤ Distribution statistique

La première modification structurale mise en évidence lors du changement d'état de spin fut la variation des distances métal – ligand (cf. I.2.2)^[29, 33]. L'étude complète de la famille [Fe(PM-L)₂(NCS)₂] a confirmé la pertinence de ce paramètre en notant que ces distances apparaissent toujours plus longues dans l'état haut spin que dans l'état bas spin. Toutefois, les six liaisons ne sont pas équivalentes. Dans la famille [Fe(PM-L)₂(NCS)₂] on observe une distribution des longueurs de liaison Fe-N au sein d'un même complexe. Les distances Fe – (PM-L) sont toujours plus longues que les distances Fe – NCS. Cette observation peut également être étendue à l'ensemble des complexes de type [FeL₂(NCS)₂] (tableau III.7). Dans la littérature, cependant, la discussion est généralement basée autour de la valeur moyenne de toutes ces distances $\langle d_{Fe-N} \rangle$ et ne prend pas en compte, par conséquent, ces différences. A ce propos, la 0 représente, sous forme d'histogramme, la distribution de l'ensemble des distances moyennes Fe-N pour tous les composés du fer(II) identifiés dans la *Cambridge Structural Data base* (CSD). Cette distribution révèle l'existence d'un large domaine allant de 1,890 Å à 2,274 Å, avec deux maxima centrés autour de 1,96 Å et 2,18 Å. Ces deux zones correspondent, respectivement, aux états bas spin et haut spin des ions fer(II). Ce résultat illustre bien la pertinence de la distance Fe – N moyenne pour la caractérisation de l'état de spin d'un complexe donné. Enfin, comme la proportion des données correspondant à la basse température est très faible dans cet histogramme, il peut être remarqué qu'à température ambiante l'état bas spin est généralement plus couramment rencontré que l'état haut spin pour l'ion fer(II) pour les complexes dont la structure cristalline est connue.

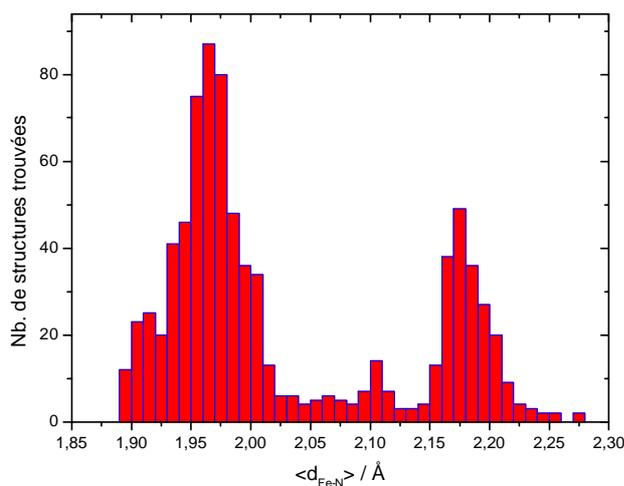
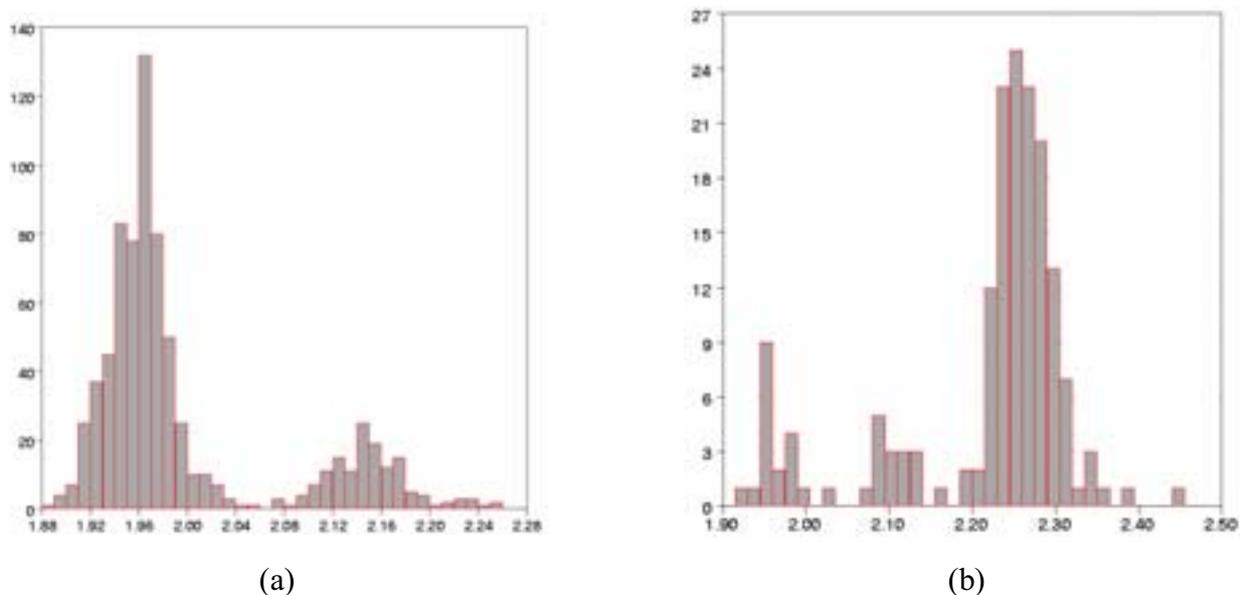


figure III.28. Distribution des distances Fe-N moyennes pour les complexes du Fe(II). (CSD – Octobre 2003)

Une représentation similaire des distances métal – ligand peut être faite pour les complexes du cobalt et du manganèse (figure III.29). Le Co(II) tout comme le Fe(II) présente clairement deux zones attribuables respectivement aux états HS et BS. Le cas du Mn(II) est différent. Seule la zone correspondant à l'état haut spin est clairement définie. Ceci est en accord avec l'évolution de la force du champ de ligand en fonction du métal car le manganèse crée un champ plus faible que le fer ou le cobalt. L'état HS du Mn(II) est ainsi plus facilement rencontré que l'état BS.



(a) (b)
figure III.29. Distribution des distances $\langle \text{M-N} \rangle$ moyennes (Å) pour des complexes de métaux avec M = Co (a) et M = Mn(II) (b). (CSD – Juin 2002)

Complexes [FeL _n (NCS) ₂]	CSD	Ref	Distance Fe-N (Å)					
			1 / Fe-N(CS)	2 / Fe-N(CS)	3 / Fe-N(L)	4 / Fe-N(L)	5 / Fe-N(L)	6 / Fe-N(L)
[Fe(btz) ₂ (NCS) ₂]	PASGOF	[6]	2,064	2,064	2,165	2,165	2,176	2,176
[Fe(bpy) ₂ (NCS) ₂]	FEBPYC04	[34, 35]	2,053	2,053	2,181	2,181	2,166	2,166
[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]-I	-	[17]	2,054	2,071	2,172	2,190	2,253	2,267
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-II	-	[18]	2,066	2,076	2,153	2,177	2,241	2,250
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-I	RONPIT	[2]	2,041	2,041	2,230	2,230	2,251	2,251
[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	XECNAV	[4]	2,060	2,059	2,172	2,157	2,270	2,246
[Fe(PM-PeA) ₂ (NCS) ₂]	NOWBIK	[1]	2,056	2,055	2,164	2,167	2,246	2,227
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂]	QAHVOK	[36]	2,120	2,120	2,120	2,120	2,205	2,205
[Fe(Phen) ₂ (NCS) ₂]	KEKVIF	[35, 37]	2,057	2,057	2,213	2,213	2,199	2,199
[Fe(dppa)(NCS) ₂]-A	NUMBEC01	[19]	2,084	2,103	2,209	2,284	2,182	2,182
[Fe(dppa)(NCS) ₂]-C	NUMBEC02	[19]	2,067	2,112	2,213	2,266	2,208	2,197
[Fe(dppa)(NCS) ₂]-B	NUMBEC	[19]	2,061	2,128	2,251	2,250	2,162	2,208
[Fe(bt) ₂ (NCS) ₂]-B	GAKKOS01	[20]	2,082	2,082	2,214	2,232	2,216	2,225
[Fe(bt) ₂ (NCS) ₂]-A	GAKKOS	[20]	2,061	2,079	2,173	2,242	2,195	2,197
[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂].CH ₃ CN	POHLUT	[38]	2,059	2,056	2,180	2,198	2,225	2,253
[Fe(dpea)(NCS) ₂]	NEFSIA	[39]	2,115	2,155	2,186	2,177	2,231	2,215
[Fe(PM-TeA) ₂ (NCS) ₂].0,5CH ₃ OH	XECMIB	[4]	2,082	2,082	2,181	2,181	2,259	2,259
[Fe(dpp) ₂ (NCS) ₂].py	POWSID	[40]	2,090	2,104	2,165	2,186	2,227	2,237
[Fe(py) ₂ bpym(NCS) ₂].0,25py	-	[41]	2,098	2,115	2,212	2,224	2,242	2,228
cis-[Fe(stpy) ₄ (NCS) ₂]	WIGBAP	[15]	2,072	2,072	2,251	2,251	2,256	2,256
trans-[Fe(stpy) ₄ (NCS) ₂]	WIFZUG	[15]	2,108	2,103	2,198	2,222	2,215	2,234
[Fe(PM-DiyA) ₂ (NCS) ₂]	-	[17]	2,047	2,047	2,185	2,185	2,264	2,264
[Fe(2,9-dmp) ₂ (NCS) ₂].0,25H ₂ O	PAGXAW	[42]	2,058	2,076	2,233	2,331	2,301	2,233
[Fe(dpq) ₂ (NCS) ₂].COCH ₃	LOQPAI	[43]	2,013	2,033	2,307	2,177	2,425	2,153
[Fe(py) ₄ (NCS) ₂]	FETPYR	[41, 44]	2,106	2,106	2,241	2,241	2,260	2,260
[Fe(TIA) ₂ (NCS) ₂]	POGMED	[45]	2,096	2,096	2,133	2,133	2,318	2,318

tableau III.7. Distances Fe-N dans les complexes de formule générale [FeL_n(NCS)₂] à température ambiante dans leur état haut spin^[46].

Si maintenant nous regardons les valeurs des distances moyennes $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$ des complexes de formule générale $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$, nous pouvons noter que, dans l'état haut spin, elles varient significativement d'un composé à l'autre. Cette dispersion atteint 0,072 Å pour des déviations standard de l'ordre de 0,001 Å (tableau III.7). Dans l'état bas spin en revanche, cette dispersion est bien plus réduite. Ainsi, les variations moyennes des distances Fe-N entre l'état haut spin et l'état bas spin vont être directement influencées par la dispersion rencontrée dans l'état haut spin. Ces variations présentent, en conséquence, des différences d'un complexe à l'autre, et vont de 0,161 à 0,235 Å. Nous allons dans les deux paragraphes suivants reprendre ce point particulier.

➤ *Variation moyenne lors de la transition de spin*

Les variations des distances Fe-N entre l'état haut spin et l'état bas spin sont communément notées Δr . Les différentes valeurs qu'elles prennent d'un complexe à l'autre incitent à utiliser ce paramètre pour identifier un éventuel lien avec les caractéristiques de transition de spin. Mais avant de prendre en compte de telles modifications, il est préférable de s'assurer que les écarts observés sont indépendants des effets de température. Les expériences réalisées sur les homologues au cobalt de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ semble confirmer cette tendance. Aucune variation des distances Co-N en fonction de la température n'a été observée dans ces complexes qui ne présentent pas de transition de spin^[22]. Il semble donc que les variations observées pour les complexes du Fe(II) reflètent directement les effets de la transition de spin et sont très peu dépendantes des températures initiales et finales choisies pour les mesurer.

Les variations de distances Fe-N peuvent donc être analysées de façon à vérifier si les écarts observés sont corrélés, ou non, aux caractéristiques de transition de spin comme la température de transition ($T_{1/2}$), la température T(LIESST) et la coopérativité du phénomène. A cet égard, le tableau III.8 regroupe les caractéristiques de transition de spin telles que $T_{1/2}$, T(LIESST), le type de transition et les valeurs des distances Fe-N et Δr pour l'ensemble des complexes dont la structure est connue à température ambiante.

Complexe	Label	Réf.	T _{1/2} (K)	Type de transition	<d _{Fe-N} > (Å)	T(LIESST) (K)	Δr (Å)
[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]-II	1	*	243	très graduelle	2,121	-	0,161
[Fe(btz) ₂ (NCS) ₂]	2	[6]	215	graduelle	2,135	-	0,170
[Fe(bpy) ₂ (NCS) ₂]	3	[34, 47]	213	abrupte	2,133	-	0,174
[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]-I	4	*	208	graduelle	2,168	-	0,207
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-II	5	*[18]	200	graduelle	2,161	34	0,200
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-I	6	[2]	168	abrupte	2,174	78	0,235
[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	7	[4]	189	très graduelle	2,161	46	0,193
[Fe(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	8	[1]	194	graduelle	2,153	-	0,204
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂]	9	[36]	180	très graduelle	2,148	40	-
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	10	[35, 48]	176	abrupte	2,156	62	0,173
[Fe(dppa) ₂ (NCS) ₂]-A	11	[19]	176	graduelle	2,174	-	-
[Fe(dppa) ₂ (NCS) ₂]-C	12	[19]	112	abrupte	2,177	-	-
[Fe(bt) ₂ (NCS) ₂]-A	13	[49]	171	abrupte	2,158	-	-
[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂].CH ₃ CN	14	[38]	168	très graduelle	2,162	52	0,194
[Fe(dpea) ₂ (NCS) ₂]	15	[39]	138	graduelle	2,180	-	-
[Fe(PM-TeA) ₂ (NCS) ₂].0,5CH ₃ OH	16	[4]	125	très graduelle	2,174	-	-
[Fe(dpp) ₂ (NCS) ₂].py	17	[40]	123	graduelle	2,168	-	-
[Fe(py) ₂ bpym(NCS) ₂].0,25py	18	[41]	114	abrupte	2,187	60	-
Cis-[Fe(stpy) ₄ (NCS) ₂]	19	[15]	110	graduelle	2,193	-	-

tableau III.8. Caractéristiques de transition de spin de complexes de formule générale [FeL_n(NCS)₂] pour lesquels les propriétés structurales à température ambiante sont connues. * Ce travail

Comme l'illustre la figure III.30, la variation de Δr entre les différents complexes de cette famille évolue de la même façon que la valeur moyenne des distances Fe-N dans l'état haut spin. Ce comportement est prévisible dans la mesure où, dans l'état bas spin, comme cela avait été souligné à la fin du paragraphe précédent, ces distances ne varient pratiquement pas d'un complexe à l'autre. Cette remarque nous permet d'utiliser les valeurs des distances moyennes <d_{Fe-N}> à température ambiante à la place de Δr pour identifier d'éventuelles relations avec les caractéristiques de transition de spin. Le choix d'utiliser cette méthode nous permet d'étendre l'étude à un nombre beaucoup plus élevé de complexes puisqu'il n'est pas nécessaire, d'avoir, dans ce cas, la structure de l'état bas spin.

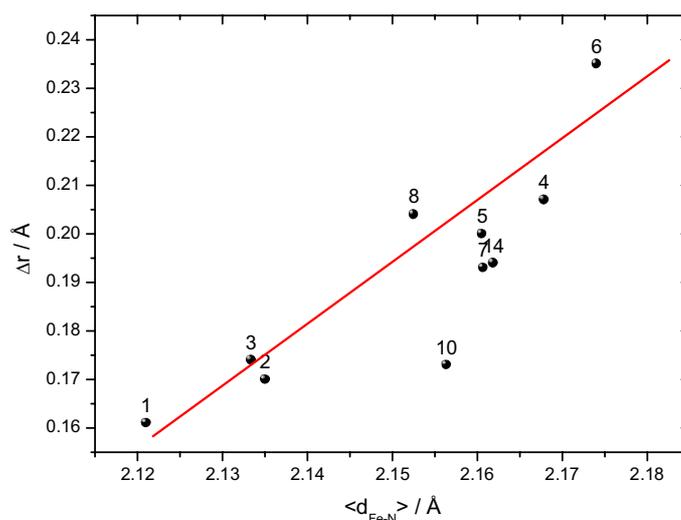


figure III.30. Evolution du paramètre Δr en fonction de la valeur moyenne $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$ à température ambiante pour les complexes de la série [FeL_n(NCS)₂].

Une corrélation entre la température de transition de spin $T_{1/2}$ et la valeur moyenne des distances Fe-N ($\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$) est alors clairement mise en évidence (figure III.31).

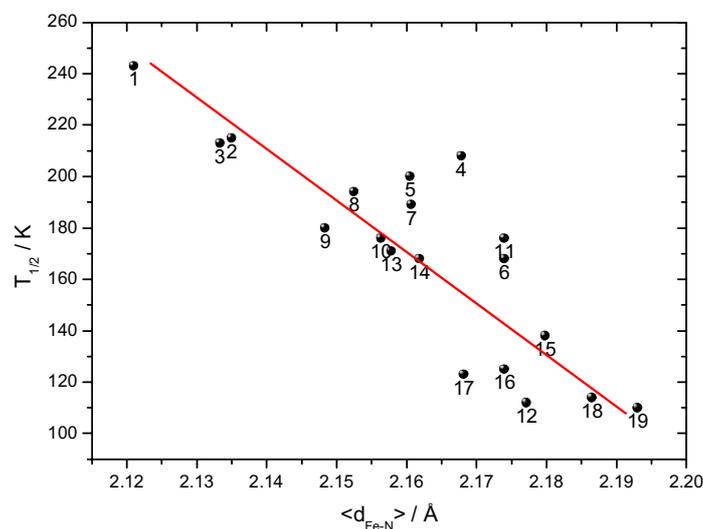


figure III.31. Distribution de la température de transition de spin en fonction de distances moyennes Fe-N.

A l'inverse la simple observation du tableau III.8 nous permet de montrer l'absence de lien entre les écarts de Δr ou des distances $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$ avec le caractère plus ou moins abrupt de la transition de spin. La valeur de Δr , par exemple, est similaire pour les composés

[Fe(phen)₂(NCS)₂] et [Fe(btz)₂(NCS)₂] alors que le premier présente une transition abrupte et le second graduelle.

La conclusion de ce paragraphe peut donc se résumer en trois points :

- La valeur des distances Fe-N ne dépend pas de la température, mais uniquement de l'état de spin du complexe considéré. Ces distances sont par conséquent une caractéristique de l'état de spin et peuvent être utilisées pour l'identifier.
- Les écarts entre les valeurs de Δr pour différents complexes correspondent aux écarts dans les longueurs de liaisons Fe - N à température ambiante. Ces longueurs de liaisons sont reliées linéairement à leur température de transition de spin $T_{1/2}$.
- Les différences de coopérativité entre ces matériaux ne peuvent pas, en revanche, être expliqués à l'aide de ces paramètres.

III.3.2.2 - Volume de l'octaèdre

Une autre façon de mesurer la dilatation ou la contraction de la sphère de coordination du fer est de mesurer le volume de l'octaèdre FeN₆, V_p . Afin d'effectuer un tel calcul, nous avons utilisé le programme IVTON particulièrement adapté aux polyèdres déformés^[50].

Les valeurs de V_p ainsi obtenues se révèlent identiques pour chacun des complexes de la famille [FeL_n(NCS)₂], les différences se trouvant dans les intervalles de confiance (tableau III.9). Ce volume vaut 13,0(2) Å³ dans l'état haut spin et 10,0(1) Å³ dans l'état bas spin. La dilatation du volume de l'octaèdre FeN₆ lors de la conversion bas spin / haut spin est donc de 3 Å³, ce qui correspond à une augmentation du volume de l'octaèdre de 30 %.

Composé	Etat de spin	T (K)	$V_p(\text{Å}^3)$
$[\text{Co}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	HS	293	12,5(2)
$[\text{Co}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	HS	120	12,5(2)
$[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$	HS	293	12,6(2)
$[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$	HS	140	12,6(2)
$[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{1/2}$	HS	293	12,6(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II	HS	293	13,0(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II	BS	120	10,0(1)
$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$	HS	293	13,0(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$	BS	140	9,7(1)
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I	HS	293	13,2(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I	BS	140	9,9(1)
$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$	HS	293	13,0(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$	BS	110	10,0(1)

tableau III.9. Volume de l'octaèdre MN_6 pour les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Co}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ à température ambiante et basse température^[22].

La comparaison de la valeur de V_p des complexes de la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ avec ses homologues du cobalt montre clairement l'effet de la transition de spin. En effet, la contraction du volume V_p à basse température est observée uniquement pour les composés du fer. Le volume des complexes au cobalt, qui ne présentent pas de transition de spin, est invariable avec la température. Il reste en permanence proche de celui des complexes du fer dans l'état haut spin, tout en étant légèrement inférieur.

Les valeurs de V_p peuvent ainsi être utilisées afin de caractériser l'état de spin d'un complexe car elles dépendent uniquement de l'état de spin dans lequel se trouve le complexe considéré. En revanche, aucun lien évident avec les caractéristiques de transition de spin n'a pu être mis en évidence.

La variation du volume de l'octaèdre entraîne inévitablement, du fait du mouvement des ligands encombrants, une distorsion de l'octaèdre plus importante dans l'état haut spin que dans l'état bas spin. L'analyse de cette déformation fait l'objet du paragraphe suivant.

III.3.2.3 - Distorsion de l'octaèdre

La déformation de l'octaèdre FeN_6 est habituellement appréciée par la distribution des angles N-Fe-N. Nous proposons ici deux nouveaux paramètres structuraux testés sur la famille de complexes $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ pour caractériser l'état de spin^[22, 32, 51, 52].

➤ Paramètre de distorsion

Le premier paramètre que nous proposons, noté Σ , est directement dérivé de l'analyse des angles N-Fe-N au centre de l'octaèdre FeN_6 . Il s'agit de la somme des écarts à 90° des 12 angles cis de l'octaèdre : $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\varphi_i - 90|)$ (figure III.32).

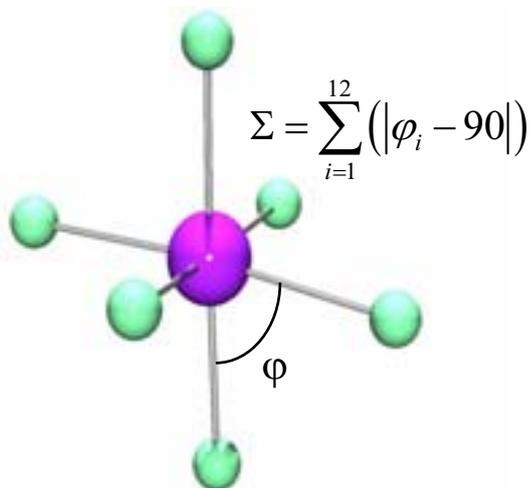


figure III.32. Représentation schématique du calcul du paramètre Σ .

Le paramètre Σ doit être nul pour un octaèdre parfaitement régulier et augmenter lorsque l'octaèdre se déforme.

Le tableau III.10 regroupe les valeurs de ce paramètre pour l'ensemble de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ dont les structures sont connues dans les différentes conditions correspondant à des états de spin différents.

Complexe	Température	Etat de spin	$\Sigma(^{\circ})$
$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$	30 K	BS	47(2)
	110 K	BS	47(2)
	295 K	HS	83(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I	30 K	BS	50(2)
	140 K	BS	48(2)
	295 K	HS	87(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -II	120 K	BS	43(2)
	293 K	HS	80(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$	140 K	BS	56(2)
	295 K	HS	85(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-ThEA})_2(\text{NCS})_2]$ -I	120 K	BS	56(2)
	295 K	HS	85(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-ThEA})_2(\text{NCS})_2]$ -II	120 K	BS	56(2)
	293 K	HS / BS	78(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$	11 K	BS / HS	58(2)
	0.40 GPa	HS	87(2)
	295 K	HS	90(2)
$[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$	293 K	HS	84(4)

tableau III.10. Valeur du paramètre de distorsion Σ pour les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, dans leur état bas spin et haut spin.

Ces complexes possèdent effectivement des octaèdres de coordination déformés et apparaissent, conformément à ce qui était prévu, bien plus distordus dans leur état haut spin que dans leur état bas spin ($\Sigma \sim 80 - 85^{\circ}$ dans l'état haut spin et $\Sigma \sim 45 - 50^{\circ}$ dans l'état bas spin). Compte tenu de la précision avec laquelle est obtenu ce paramètre, Σ présente pour un même état de spin peu de variation d'un complexe à l'autre. En revanche, la présence d'une fraction résiduelle haut spin ou bas spin affecte Σ de la même façon que pour les distances Fe-N. L'étude structurale de certains complexes dans l'état bas spin à plusieurs températures a montré l'indépendance de Σ face à la température. Par exemple, Σ est identique pour $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I dans l'état bas spin à 140 K et à 30 K.

L'analyse des propriétés structurales des homologues au cobalt confirme l'indépendance de ce paramètre en fonction de la température. En effet, l'étude en température des composés [Co(PM-L)₂(NCS)₂] ne montre pas d'évolution significative de Σ qui reste caractéristique d'un état haut spin pour ces complexes sur l'ensemble du domaine de température considéré (tableau III.11).

Compound	Etat de spin	T (K)	Σ (°)
[Co(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]	HS	293	73(2)
[Co(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]	HS	120	71(2)
[Co(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	HS	293	75(2)
[Co(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	HS	140	76(2)

tableau III.11. Valeur du paramètre Σ pour les complexes de la série [Co(PM-L)₂(NCS)₂]^[22].

En élargissant le calcul de Σ à l'ensemble des composés du type [FeL_n(NCS)₂], il apparaît une grande diversité de valeurs allant de 14 à 93 ° dans l'état haut spin (tableau III.12). Cette observation montre que la distorsion de l'octaèdre est très dépendante de la nature du ligand impliqué dans la coordination du métal. En effet, la denticité du ligand, c'est-à-dire le nombre de sites avec lesquels le ligand est coordonné au métal, sera, par exemple, un paramètre influençant considérablement la déformation de l'octaèdre lors de la dilatation de la sphère de coordination du métal. Un ligand bidenté, comme *PM-BiA*, conservant l'angle d'ouverture entre ces atomes pontant, imposera une déformation plus importante qu'un ligand monodenté, comme *stpy* par exemple. La capacité de réorganisation, ou la souplesse du ligand jouera également un rôle important. Ainsi, le ligand *dpea*, possédant une chaîne carbonée plus courte que le ligand *dppa* est plus rigide que ce dernier et impose une déformation plus importante de l'octaèdre de coordination.

Composé	T _{1/2↓} (K)	Σ (°)	ΔΣ (°)
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-I	168	87	-39
[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]-I	208	85	-29
[Fe(PM-PeA) ₂ (NCS) ₂]	188	85	-29
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-II	190	80	-37
[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂].CH ₃ CN	168	80	-43
[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	189	83	-36
[Fe(bpy) ₂ (NCS) ₂]-II	213	65	-20
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	176	64	-29
[Fe(btz) ₂ (NCS) ₂]	215	83	-34
[Fe(PM-TeA) ₂ (NCS) ₂].0,5CH ₃ OH	125	90	-32
[Fe(2,9-dmp) ₂ (NCS) ₂].0,25H ₂ O	*	93	-
[Fe(py) ₄ (NCS) ₂]	*	14	-
cis-[Fe(stpy) ₄ (NCS) ₂]	110	16	-
[Fe(py) ₂ bpym(NCS) ₂].0.25py	114	54	-
[Fe(dpq) ₂ (NCS) ₂].CO(CH ₃) ₂	*	78	-
[Fe(TIA) ₂ (NCS) ₂],	*	76	-
trans-[Fe(stpy) ₄ (NCS) ₂]	*	25	-
[Fe(dpea)(NCS) ₂]	138	90	-
[Fe(dppa)(NCS) ₂]-B	*	69	-
[Fe(bt) ₂ (NCS) ₂]-B	*	80	-
[Fe(dppa)(NCS) ₂]-A	176	68	-
[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂].0,5CH ₃ CN	*	86	-
[Fe(dpp) ₂ (NCS) ₂].py	123	76	-
[Fe(PM-DiyA) ₂ (NCS) ₂]	*	84	-
[Fe(dppa)(NCS) ₂]-C	112	63	-
[Fe(bt) ₂ (NCS) ₂]-A	171	80	-
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂]	180	71	-

tableau III.12. Valeur de Σ et ΔΣ, pour les complexes du type [FeL_n(NCS)₂]. * Pas de transition de spin.

Contrairement aux distances Fe-N, Σ est peu affecté par l'environnement structural puisqu'il reste similaire pour les polymorphes I et II de [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] ainsi que pour les deux polymorphes [Fe(bt)₂(NCS)₂] et les trois polymorphes de [Fe(dppa)₂(NCS)₂]^[46]. Par ailleurs, les comportements magnétiques différents de ces polymorphes démontrent

l'impossibilité de relier ce paramètre aux caractéristiques de transition de spin telles que la température de transition $T_{1/2}$ ou même le caractère plus ou moins abrupt de la transition.

Il semble toutefois que ce paramètre puisse être utilisé afin de caractériser l'état de spin. En effet, la variation de Σ lors de la transition de spin, $\Delta\Sigma$, déjà observée pour les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, apparaît identique sur l'ensemble des complexes $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$. Cette variation atteint plus de 30 % pour l'ensemble de ces complexes (tableau III.12). Par ailleurs, ce paramètre est quasi indépendant des effet de température et dépend ainsi uniquement de l'état de spin du complexe considéré.

Nous pouvons ainsi proposer un nouveau paramètre capable de repérer les modifications structurales entraînées par une transition de spin. Ce paramètre vient s'ajouter aux distances Fe-N et à V_P , révélateurs de la dilatation de l'octaèdre, en caractérisant de façon complémentaire sa déformation.

Afin de trouver de nouvelles variables pouvant être utilisées comme coordonnées de réaction pour l'étude de la conversion de spin, il serait intéressant d'obtenir un paramètre combinant à la fois la dilatation de la sphère de coordination, sensible à l'environnement structural et la distorsion de l'octaèdre moins sensible à l'environnement structural. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

➤ Angle de « twist »

Un autre moyen de chiffrer la distorsion de l'octaèdre consiste à regarder l'évolution d'un angle dérivé du « *twist angle* » des deux bases triangulaires du polyèdre^[51,53].

Lorsque l'octaèdre se présente suivant un axe 3, les trois atomes d'azotes définissant le triangle supérieur et l'atome de fer sont projetés perpendiculairement sur le plan défini par les trois atomes d'azote décrivant le triangle inférieur. L'angle discuté ici, noté θ_{NCS} , est alors défini comme l'angle N-Fe-N opposé aux branches NCS (figure III.33).

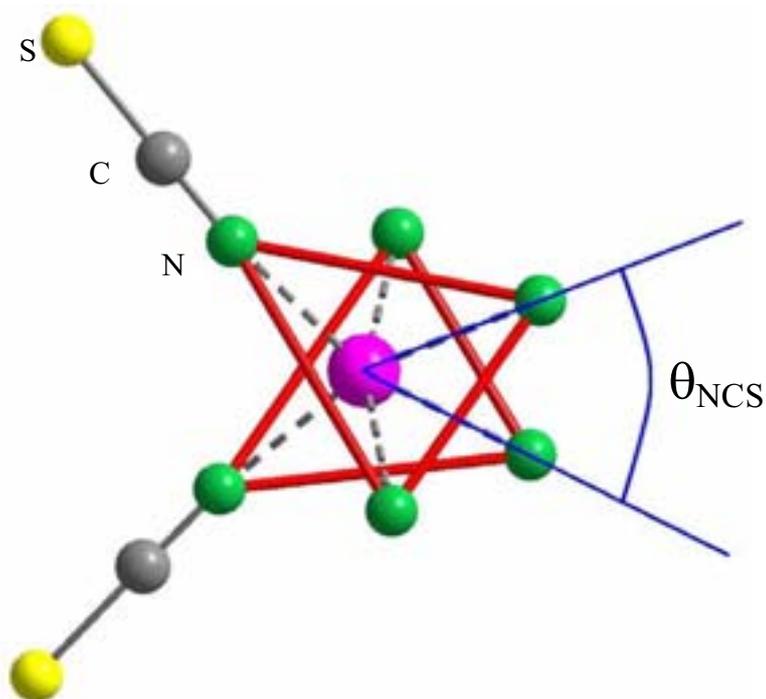


figure III.33. Vue schématique de l'angle θ_{NCS} .

Un octaèdre régulier affichera, par conséquent, un angle θ_{NCS} d'une valeur de 60° . La définition de θ_{NCS} limite son utilisation aux complexes du type $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$, alors que le paramètre Σ précédemment défini s'applique à l'ensemble des complexes de métaux en symétrie octaédrique.

Les valeurs de θ_{NCS} , regroupées dans le tableau III.13, qui sont toujours inférieures à 60° , démontrent le caractère déformé de l'octaèdre des complexes $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$ dans l'état haut spin. La différence de valeur obtenue entre les état haut spin et bas spin, notée $\Delta\theta_{\text{NCS}}$, est toujours positive. Ce résultat souligne l'évolution attendue de l'octaèdre vers une géométrie plus régulière dans l'état bas spin.

Composé	Numéro	T _{1/2↓} (K)	θ _{NCS} (°)	Δθ _{NCS} (°)	Σθ _{NCS} (°)	ΔΣθ _{NCS} (°)
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-I	6	168	30,4	+14,3	254	105
[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]-I	4	208	35,1	+7,2	227	67
[Fe(PM-PeA) ₂ (NCS) ₂]	8	188	35,0	+8,1	230	66
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-II	5	190	37,3	+9,3	207	74
[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂].CH ₃ CN	14	168	42,2	+8,6	196	89
[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	7	189	36,7	+8,7	214	84
[Fe(bpy) ₂ (NCS) ₂]-II	3	213	47,0	+8,5	248	105
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	10	176	52,7	+1,2	228	100
[Fe(bt _z) ₂ (NCS) ₂]	2	215	43,4	+9,0	218	62
[Fe(PM-TeA) ₂ (NCS) ₂].0,5CH ₃ OH	16	125	38,9	+0,9*	242*	84*
[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]-II	1	243	34,9	+7,4	189	29
cis-[Fe(stpy) ₄ (NCS) ₂]	19	110	55,8	-	55	-
[Fe(py) ₂ bpym(NCS) ₂].0,25py	18	114	42,8	-	186	-
[Fe(dpea)(NCS) ₂]	15	138	40,5	-	224	-
[Fe(dppa)(NCS) ₂]-A	11	176	45,6	-	145	-
[Fe(dpp) ₂ (NCS) ₂].py	17	123	49,9	-	249	-
[Fe(dppa)(NCS) ₂]-C	12	112	38,3	-	152	-
[Fe(bt) ₂ (NCS) ₂]-A	13	171	31,2	-	286	-
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂]	9	180	42,2	-	278	-

tableau III.13. Valeur de Σ et θ_{NCS} pour les complexes du type [FeL_n(NCS)₂]. * Transition incomplète.

Etant par définition très dépendant du mouvement des branches NCS, cet angle est à la fois sensible à la distorsion de l'octaèdre et à l'environnement structural. Les valeurs haut spin de θ_{NCS}, contrairement à Σ, diffèrent significativement d'un complexe à l'autre et ceci, même au sein de la série [Fe(PM-L)₂(NCS)₂]. La comparaison des deux paramètres de distorsion Σ et θ_{NCS} montre que les valeurs les plus élevées de Σ ne correspondent pas à celle de θ_{NCS}. Ces paramètres ne sont donc pas redondants, mais complémentaires.

Sur la base de la figure III.34 il semble qu'une dépendance linéaire existe entre la température de transition T_{1/2} et la variation de l'angle θ_{NCS} entre l'état haut spin et l'état bas spin (Δθ_{NCS}). Cette évolution révèle que lorsque la variation de θ_{NCS} est grande, la température de transition tend vers les basses températures. Une conclusion similaire avait été avancée sur la base de la comparaison Δr / T_{1/2} (figure III.31).

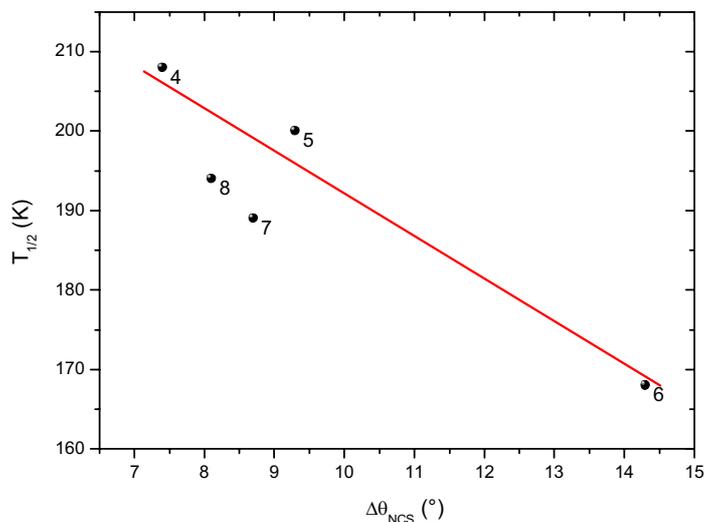


figure III.34. Température de transition $T_{1/2}$ en fonction de $\Delta\theta_{\text{NCS}}$ pour les complexes de la famille [Fe(PM-L)₂(NCS)₂]

L'angle θ_{NCS} correspond, pour la famille [Fe(PM-L)₂(NCS)₂], à l'angle le plus petit parmi tous ceux pouvant être calculés de cette façon dans un octaèdre. Il s'agit ainsi de l'angle correspondant à la distorsion la plus forte. Afin de généraliser l'étude de ce paramètre à l'ensemble de la famille [FeL₂(NCS)₂], pour laquelle θ_{NCS} ne correspond pas forcément à la distorsion maximale, nous pouvons introduire un autre paramètre basé sur une somme répondant au même principe que pour le calcul du paramètre Σ . Cette somme, notée $\Sigma\theta$, correspond alors à la somme des écarts à 60 ° de tous les angles possibles du même type que θ_{NCS} . L'ensemble de ces valeurs correspond aux 6 angles définis par la projection représentée par la figure III.33 pour les 4 projections possibles de l'octaèdre. Un jeu de 24 valeurs est ainsi obtenu et $\Sigma\theta$ est calculé comme le décrit l'équation suivante :

$$\Sigma\theta = \sum_{i=1}^{24} |60 - \theta_i|$$

Ce paramètre étant construit à partir de θ_{NCS} , il présente des variations importantes lors de la conversion de spin. Comme pour θ_{NCS} , ces variations, notées $\Delta\Sigma\theta$, vont être différentes d'un complexe à l'autre. La figure III.35 montre que la relation entre $T_{1/2}$ et $\Delta\theta_{\text{NCS}}$, présente dans les complexes [Fe(PM-L)₂(NCS)₂], existe de façon plus flagrante encore en ce qui concerne $\Delta\Sigma\theta$.

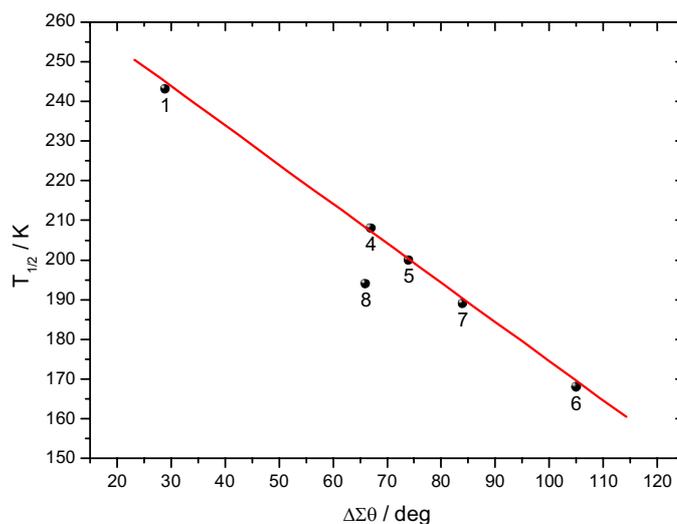


figure III.35. Evolution de la température de transition de spin $T_{1/2}$ en fonction de $\Delta\Sigma\theta$, pour les complexes appartenant à la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$.

L'utilisation de ce paramètre ($\Sigma\theta$) permet maintenant d'élargir l'étude de la variation de la distorsion de l'octaèdre en fonction des températures de transition de spin à l'ensemble des composés de la série $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$ pour lesquels les structures haut spin et bas spin sont connues. Les nouveaux points ainsi obtenus s'insèrent parfaitement dans l'évolution linéaire précédemment obtenue avec les complexes $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. Seul le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ (3) semble échapper à cette évolution.

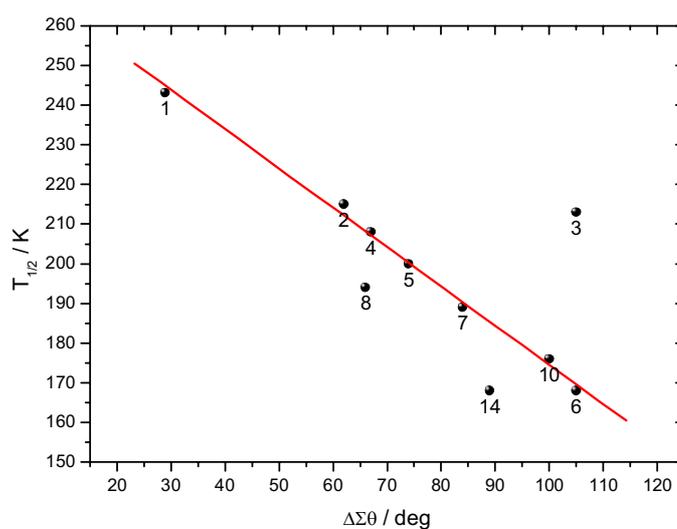


figure III.36. Evolution de la température de transition de spin $T_{1/2}$ en fonction de $\Delta\Sigma\theta$, pour les complexes appartenant à la famille $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$

De plus, la figure III.37 montre que $\Delta\Sigma\theta$ présente une corrélation directe avec les propriétés photomagnétiques de ces composés qui sont représentées ici par la température limite T(LIESST) au-dessus de laquelle l'information photomagnétique est perdue.

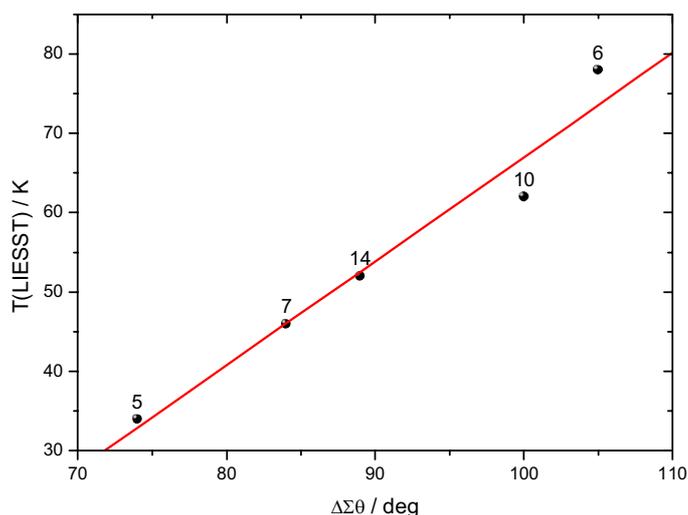


figure III.37. Evolution de T(LIESST) en fonction de $\Delta\Sigma\theta$.

Clairement, cette figure montre que plus le paramètre $\Delta\Sigma\theta$ est grand et plus l'information photo-inscrite peut être conservée à haute température. Cette remarque nous permet de mettre en évidence le rôle prépondérant de la distorsion de l'octaèdre sur les températures caractéristiques du phénomène de transition de spin.

Certains complexes ne sont pas représentés ici car ils ne présentent pas de propriétés photomagnétiques, ou ont une température limite T(LIESST) trop faible pour pouvoir être mesurée. Cela est le cas, par exemple, des complexes $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ -I qui, par ailleurs, révèlent des valeurs de $\Delta\Sigma\theta$ très faibles : respectivement 66 et 67 °. Cette observation reste en accord avec la relation précédente puisque ces valeurs de $\Delta\Sigma\theta$ correspondraient à des températures limites T(LIESST) de l'ordre de 20 K. De plus la phase stable de $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$, c'est-à-dire la forme II, présente une valeur de $\Delta\Sigma\theta$ encore plus faible (29 °) ce qui suggère l'impossibilité d'inscrire toute information par photo excitation.

Les températures caractéristiques $T_{1/2}$ et T(LIESST) décrivant une relation linéaire avec le même paramètre ($\Delta\Sigma\theta$), il est possible de représenter l'évolution de ces deux températures en fonction de ce paramètre structural sur le même graphique (figure III.38).

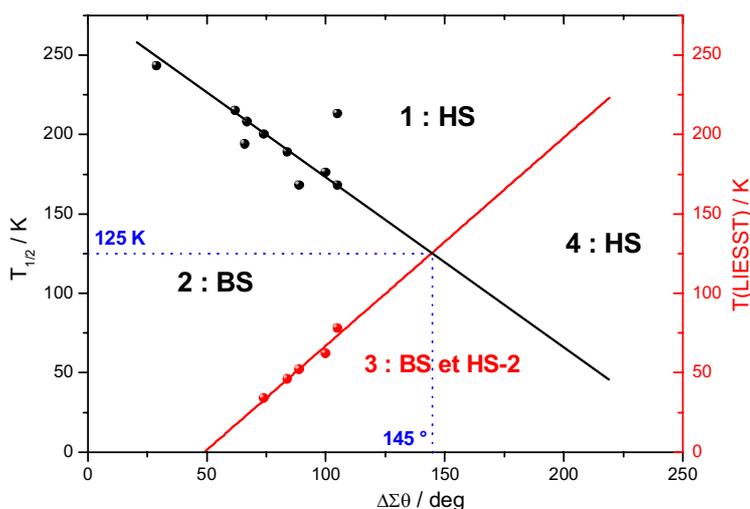


figure III.38. Représentation de la valeur de $T_{1/2}$ et $T(\text{LIESST})$ en fonction de $\Delta\Sigma\theta$ pour les complexes du type $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$ regroupant les informations fournies par la figure III.36 et figure III.37.

La figure ainsi obtenue, décrit quatre zones :

- La zone 1 correspond aux températures supérieures à $T_{1/2}$ et $T(\text{LIESST})$, le système est alors forcément dans l'état haut spin.
- La zone 2 correspond aux températures inférieures à $T_{1/2}$ et supérieures à $T(\text{LIESST})$, le système est alors dans l'état bas spin et aucun effet photomagnétique n'est possible.
- La zone 3 correspond aux températures inférieures à $T_{1/2}$ et inférieures à $T(\text{LIESST})$ le système est donc dans l'état bas spin et peut être converti dans l'état haut spin par effet LIESST. Cette zone correspond à la seule zone où un effet photomagnétique est possible.
- La zone 4 correspond aux températures inférieures à $T(\text{LIESST})$, mais supérieures à $T_{1/2}$, ainsi, le système étant dans l'état haut spin, aucun effet photomagnétique ne peut être enregistré.

En conclusion, il apparaît une température limite, correspondant au croisement des deux droites, au-delà de laquelle aucun effet photo-induit $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ ne peut être enregistré.

La valeur de cette température correspond à $T(\text{LIESST}) = T_{1/2}$. En conséquence la température maximum $T(\text{LIESST})^{\text{lim}}$ pouvant être atteinte théoriquement avec cette série de complexes, semble être 125 K.

Par ailleurs, une relation entre $T(\text{LIESST})$ et $T_{1/2}$ a été établie auparavant^[13, 14]. Cette relation est de la forme : $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3 T_{1/2}$. Les complexes s'alignent alors suivant des droites parallèles en fonction de la valeur de T_0 (figure III.39).

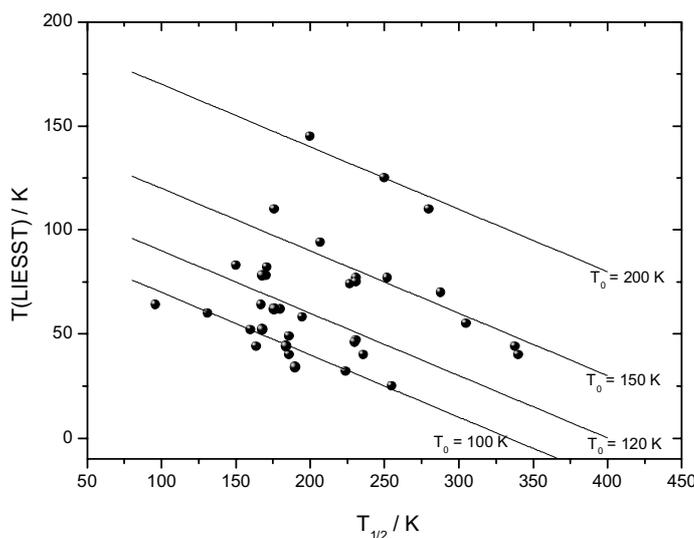


figure III.39. Représentation $T(\text{LIESST})$ vs $T_{1/2}$ pour les composés à transition de spin du fer(II)^[13, 14, 54].

En injectant la condition définissant la température $T(\text{LIESST})^{\text{lim}}$, c'est-à-dire $T(\text{LIESST}) = T_{1/2}$, dans l'équation $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3 T_{1/2}$, on obtient :

$$T(\text{LIESST})^{\text{lim}} = T_0^{\text{lim}} - 0.3 T(\text{LIESST})^{\text{lim}} \text{ soit } T_0^{\text{lim}} = 1,3 T(\text{LIESST})^{\text{lim}}.$$

Ainsi, on montre qu'un complexe de la famille de composé $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ peut se trouver au maximum sur une droite d'équation $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3 T_{1/2}$ avec $T_0 = 125 \times 1,3 = 160$ K. Cette valeur est loin de celle obtenue pour le complexe de cette famille ayant la valeur de $T(\text{LIESST})$ la plus élevée (78 K) qui se place sur la droite $T_0 = 120$ K. Ceci montre la nécessité de poursuivre ces diverses études.

Par ailleurs, il a été récemment proposé qu'un moyen d'augmenter la valeur de T_0 était d'accroître la denticité du ligand^[13]. Or, il est prévisible que des complexes possédant des ligands à denticité élevée présentent des valeurs de $\Delta\Sigma\theta$ élevées. Ceci est par exemple le cas du complexe tridentate $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ avec $\text{L} = 2,6\text{-di}(\text{pyrazol-1-yl})\text{pyridine}$ ^[55] qui se place sur la droite $T_0 = 150$ K et dont la valeur de $\Delta\Sigma\theta$ vaut : 210 °. Cette remarque suggère donc que

des complexes à denticité élevée possèdent une valeur de $T(\text{LIESST})^{\text{lim}}$ élevée. Ceci confirme en retour les présomptions suivant lesquelles la denticité du ligand influence la valeur de T_0 . Bien entendu, ce résultat devra être confirmé dans le futur par de nouvelles investigations.

Si nous examinons maintenant le rôle joué par la coopérativité du système^[56], nous pouvons envisager une éventuelle relation entre l'angle θ_{NCS} et le caractère plus ou moins coopératif de ces matériaux. Le paragraphe suivant est donc consacré à la recherche d'un lien entre la coopérativité de la transition de spin et les propriétés structurales de ces matériaux.

III.3.3 - Coopérativité et propriétés structurales.

La mise en évidence d'une relation entre coopérativité et propriétés structurales impose l'introduction d'une méthode capable de chiffrer l'aspect coopératif de la transition de spin. Nous avons choisi de nous concentrer sur le caractère plus ou moins graduel de la transition comme témoin de la coopérativité. Ainsi nous proposons, pour chiffrer le caractère graduel de la transition, d'utiliser une méthode similaire à celle précédemment décrite (ΔT_{80})^[57]. Il s'agit de mesurer l'écart de température, ΔT_{60} , nécessaire pour qu'un complexe passe de 80 % haut spin à 80 % bas spin dans la zone de transition de spin thermique. Les valeurs élevées de ΔT_{60} correspondent, de cette manière, à des transitions graduelles et, par conséquent, des systèmes peu coopératifs, alors que de faibles valeurs de ΔT_{60} témoignent de transitions abruptes et des systèmes plus coopératifs. (figure III.40).

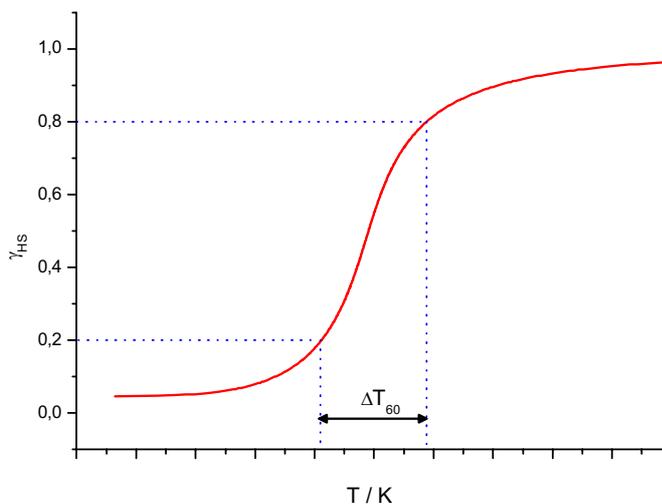


figure III.40. Représentation schématique du calcul du caractère graduel de la transition ΔT_{60} .

La figure III.41 montre l'évolution du caractère coopératif de la transition ainsi calculé en fonction de la valeur de θ_{NCS} pour les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. Une corrélation évidente apparaît entre la coopérativité du système et le paramètre θ_{NCS} .

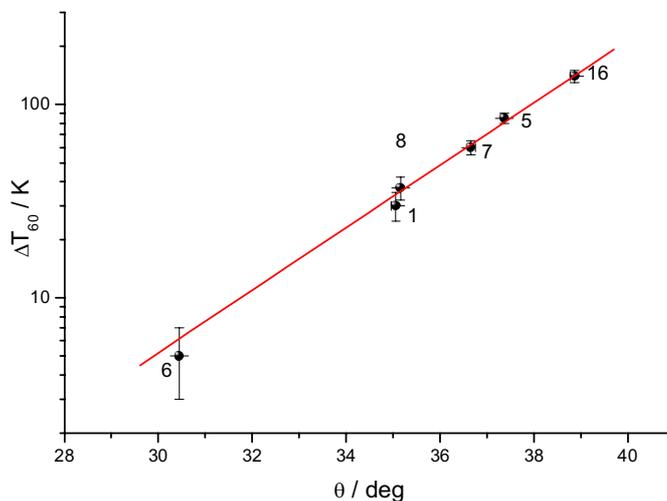


figure III.41. Evolution du caractère graduel de la transition de spin en fonction de la valeur de θ_{NCS} , pour les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. (échelle semi-log)

La figure III.42 présente, quant à elle, l'évolution de ΔT_{60} en fonction du paramètre de distorsion $\Sigma\theta$, une corrélation semble également exister.

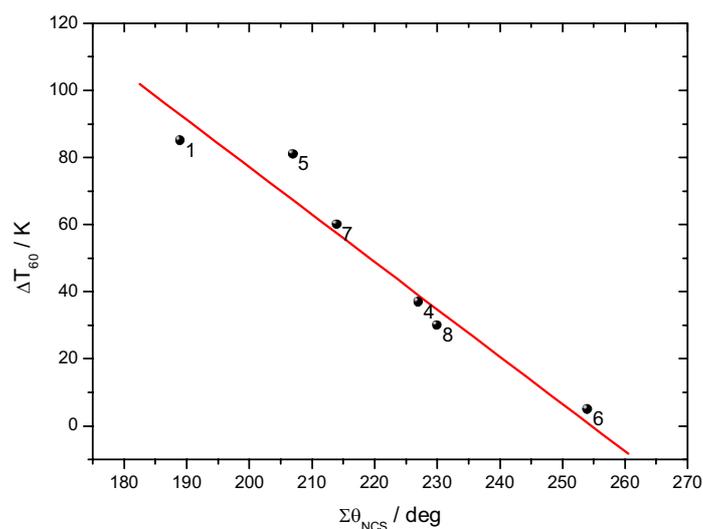


figure III.42. Evolution du caractère graduel de la transition de spin en fonction de la valeur de $\Sigma\theta_{\text{NCS}}$, pour les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$.

Afin d'identifier les interactions intermoléculaires susceptibles de jouer un rôle important sur la coopérativité de ces systèmes, il convient de repérer celles qui influencent la distorsion de l'octaèdre FeN_6 . Les corrélations observées entre $\Sigma\theta_{\text{NCS}}$ et la coopérativité de ces matériaux peuvent s'expliquer en raison des mouvements importants des branches NCS au cours de la transition de spin. Ces mouvements sont, en réalité, fortement dépendants des interactions intermoléculaires de type $\text{S}\dots\text{H}(\text{C})$ présentes entre le soufre des branches NCS et les hydrogènes aromatiques des molécules voisines. Par ailleurs, comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe III.1.3.3 et III.2.3.4), les principales interactions intermoléculaires capables de différencier les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ semblent être, là encore, les interactions de types $\text{S}\dots\text{H}(\text{C})$. La figure III.43 représente ces interactions dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$.

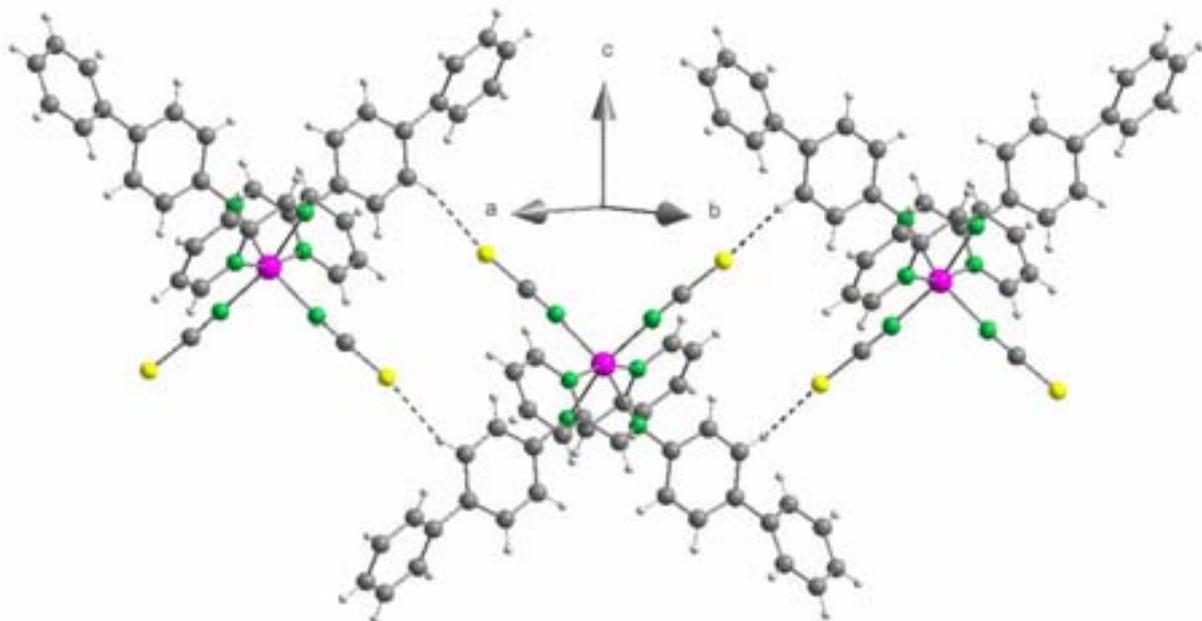


figure III.43. Vue de l'interaction $\text{S}\dots\text{H}(\text{C})$ dans le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$.

Le tableau III.14 regroupe les distances et angles caractéristiques de ces interactions intermoléculaires pour les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. Nous proposons, pour caractériser la force de l'interaction, d'utiliser la distance $\text{S}\dots\text{C}$ correspondante. En effet, les atomes d'hydrogène étant placés en position théorique lors de la résolution de la plupart des structures, il est préférable d'utiliser les distances $\text{S}\dots\text{C}$ plutôt que les distances $\text{S}\dots\text{H}$ correspondantes à cause du manque de précision sur la distance réelle entre l'atome de soufre et l'atome d'hydrogène.

Complexe	Numéro	T (K)	C-H (Å)	H...S (Å)	C...S (Å)	C-H...S (°)
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-II	5	293	0,93(1)	2,87(1)	3,54(1)	130,3(2)
		120	0,95(1)	2,75(1)	3,45(1)	131,0(2)
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]-I	6	293	1,08(1)	2,81(1)	3,41(1)	115,0(2)
		140	0,93(1)	2,82(1)	3,44(1)	125,1(2)
[Fe(PM-DiyA) ₂ (NCS) ₂].CH ₂ Cl ₂	20	293	0,93(1)	2,89(1)	3,66(1)	140,8(2)
[Fe(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	8	293	0,93(1)	3,15(1)	3,45(1)	100,6(2)
		140	1,04(1)	2,95(1)	3,56(1)	117,6(2)
[Fe(PM-TeA) ₂ (NCS) ₂].0,5CH ₃ OH	16	293	0,93(1)	2,92(1)	3,60(1)	131,6(2)
		140	0,93(1)	2,89(1)	3,58(1)	132,0(2)
		10	0,93(1)	2,90(1)	3,62(1)	135,7(2)
[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]-I	4	293	0,93(1)	3,19(1)	3,47(1)	99,5(2)
[Fe(PM-TheA) ₂ (NCS) ₂]-II	1	293	0,93(1)	2,86(1)	3,53(1)	130,0(2)
		120	0,95(1)	2,75(1)	3,49(1)	117,6(2)
[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	7	293	0,93(1)	3,18(1)	3,49(1)	101,3(2)
		140	0,93(1)	3,09(1)	3,42(1)	102,5(2)

tableau III.14. Distances et angles caractéristiques de l'interaction S...H(C) pour les complexes de la famille [Fe(PM-L)₂(NCS)₂]

La force de cette interaction diffère plus d'un complexe à l'autre dans l'état haut spin que dans l'état bas spin. Les écarts observés à température ambiante apparaissent très clairement entre les deux polymorphes d'une même molécule. Par exemple, la distance S-C est beaucoup plus longue dans le polymorphe II du [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] (3.54 Å) que dans le polymorphe I (3.41 Å). Une constatation similaire peut être faite pour les deux phases de [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂] (phase I : 3,47 Å et phase II : 3,53 Å). Ainsi, l'interaction S...H(C) semble être plus forte pour [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-I et [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂]-I que pour [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-II et [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂]-II.

La figure III.44 montre l'évolution de la distance S...C en fonction de la coopérativité du système représentée par le paramètre ΔT_{60} défini précédemment.

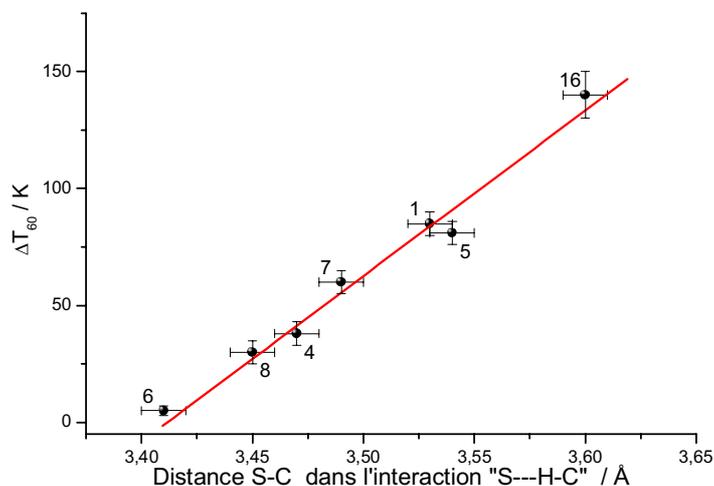


figure III.44. Evolution du caractère graduel de la transition de spin en fonction de la distance S-C dans l'interaction S...H(C)

La corrélation entre la coopérativité du système à transition de spin et cette interaction intermoléculaire ne fait alors plus aucun doute. En particulier, les différences de coopérativité des polymorphes I et II des complexes $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2]$ sont parfaitement retranscrites par cette évolution.

Cette relation entre le caractère plus ou moins abrupt de la transition et cette interaction montre que les caractéristiques de transition de spin peuvent être influencées par de subtiles différences dans l'empilement cristallin et en particulier par des interactions dites faibles.

III.4 - Bilan

L'étude des modifications structurales associées à la transition de spin d'une série de complexes du fer(II), en particulier l'analyse complète de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, nous a permis d'identifier les paramètres structuraux subissant des modifications significatives lors de la transition de spin, à savoir,

- Les paramètres et le volume de la maille cristalline.
- La taille de la sphère de coordination du métal, qui peut être caractérisée par les distances Fe-N, ou le volume de l'octaèdre V_p .
- La distorsion globale de l'octaèdre, caractérisée par le paramètre Σ .
- La distorsion trigonale de l'octaèdre caractérisée par l'angle θ_{NCS} ou le paramètre $\Sigma\theta$.

La valeur de l'ensemble de ces paramètres, en particulier Σ et $d_{\text{Fe-N}}$, suivent le taux de conversion de spin et peuvent par conséquent être utilisés pour caractériser l'état de spin.

Certains paramètres structuraux sont liés aux caractéristiques de transition de spin telles que la température de transition $T_{1/2}$, la température limite T(LIESST), ainsi :

- La température de transition $T_{1/2}$ tend à diminuer lorsque $d_{\text{Fe-N}}$ augmente.
- De façon bien plus flagrante encore, $T_{1/2}$ diminue linéairement lorsque la variation entre l'état haut spin et bas spin de la distorsion trigonale de l'octaèdre, caractérisée par $\Delta\Sigma\theta$, augmente.
- Il existe une relation directe entre la distorsion trigonale de l'octaèdre, caractérisée par $\Delta\Sigma\theta$ et la température limite T(LIESST).

Cette observation combinée à l'évolution des températures de transition thermique $T_{1/2}$ en fonction de cette même distorsion trigonale montre l'existence d'une température maximum $T(\text{LIESST})^{\text{lim}} = 125 \text{ K}$ au-delà de laquelle aucun complexe [FeL_n(NCS)₂] ne peut retenir l'information photo-inscrite.

Par ailleurs, certains de ces paramètres structuraux sont liés à la coopérativité du système, ainsi :

- Nous avons pu mettre en évidence une relation directe entre la coopérativité de la transition de spin et la distorsion trigonale de l'état haut spin de ces systèmes ($\Sigma\theta$).
- Enfin, nous avons pu identifier les interactions intermoléculaires responsables du caractère plus ou moins abrupt et donc de la coopérativité de la transition de spin dans les complexes de la famille [Fe(PM-L)₂(NCS)₂].

L'analyse de la famille [Fe(PM-L)₂(NCS)₂] a donc permis d'extraire de nouveaux paramètres structuraux caractéristiques de la transition de spin. Elle a permis en particulier, d'identifier de nouveaux paramètres, comme $\Sigma\theta$ et l'interaction intermoléculaire S...H(C), fortement corrélés au caractère plus ou moins abrupt de la transition, et par voie de conséquence, à la coopérativité du système.

Cette étude révèle par ailleurs que la distorsion trigonale de l'octaèdre Fe-N₆ joue un rôle essentiel vis-à-vis des caractéristiques de transition de spin. Elle paraît, en particulier être une coordonnée de réaction mieux adaptée à l'étude des températures caractéristiques $T_{1/2}$ et T(LIESST) que les distances Fe-N.

Dans le contexte de la réalisation de composés à T(LIESST) élevées, nous avons montré l'existence d'une valeur maximum de T(LIESST) directement liée aux propriétés structurales des systèmes à transition de spin.

Enfin, l'analyse de cette famille de composés a permis de montrer que de faibles interactions peuvent jouer un rôle essentiel sur les caractéristiques de transition de spin, en particulier sur la coopérativité du système. Un tel résultat est d'une importance capitale pour remplir les conditions requises pour de futures applications^[58].

Pour résumer, nous avons pu identifier sur quelles propriétés structurales reposaient les deux caractéristiques principales de la transition de spin, à savoir le caractère plus ou moins abrupt et la valeur du T(LIESST) lorsque les propriétés photomagnétiques existent. Ainsi, nous pouvons affirmer :

- Le caractère plus ou moins abrupt de la transition est gouverné par des interactions intermoléculaires faibles.
- La valeur du T(LIESST) est piloté par la distorsion plus ou moins prononcée de la sphère de coordination du métal, elle-même reliée à la denticité et à la flexibilité des ligands.

III.5 - Références

- [1] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau et O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10861-10862.
- [2] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau et O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4432-4441.
- [3] J.-F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. Le Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade et O. Kahn, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 8, 745-746.
- [4] P. Guionneau, J.-F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. A. K. Howard et O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 985-994.
- [5] P. Guionneau, C. J. Kepert, M. Rosseinsky, D. Chasseau, J. Gaultier, M. Kurmoo, M. B. Hursthouse et P. Day, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, n° 2, 367-371.
- [6] J.-A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4972-4979.
- [7] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, C. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori et R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 115-119.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis, **1997**, University of Göttingen, Göttingen, Germany.
- [9] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837-838.
- [10] A. P. Melissaris et M. H. Litt, *Journal of Organic Chemistry*, **1994**, 59, n° 19, 5818-5821.
- [11] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, **1993**, VCH, New York.
- [12] G. Chastanet, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Photomagnétisme de matériaux à transition de spin", **2002**; J.-F. Létard, H. Daubric, C. Cantin, J. Kliavia, Y. Bouhedja, O. Nguyen et O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 335, 495-509.
- [13] S. Marcen, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Photomagnétisme de complexes du fer(II) à ligands polydentes. Enrichissement d'une base de données", **2003**.
- [14] S. Marcen, L. Lecren, L. Capes, H. A. Goodwin et J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 358, n° 1-2, 87-95.

- [15] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Garnier et R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, n° 10, 2273-2279.
- [16] J.-F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcen, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau et P. Gütllich, *Monatsh. Chem.*, **2003**, 134, 165-182.
- [17] M. Marchivie, M. Kollmannsberger, P. Guionneau, J.-F. Létard et D. Chasseau, **2003**, to be published.
- [18] M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard et D. Chasseau, *Acta Cryst. B*, **2003**, 59, 479-486.
- [19] G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P. J. v. Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn et A. Collet, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5869-5879.
- [20] A. Ozarowski, B. R. McGarvey, A. B. Sarkar et J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, n° 4, 628-635.
- [21] H. Daubric, J. Kliavia, P. Guionneau, D. Chasseau, J.-F. Létard et O. Kahn, *J. Phys. : Condens. Matter*, **2000**, 12, n° 25, 5481-5494.
- [22] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard et D. Chasseau, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, n° 8, 2546-2551.
- [23] L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütllich et K. Knorr, *J. Appl. Cryst.*, **1990**, 23, n° 3, 151-160; J. Kusz, H. Spiering et P. Gütllich, *J. Appl. Cryst.*, **2001**, 34, 229-238.
- [24] J. Kusz, H. Spiering et P. Gütllich, *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33, 201-205.
- [25] C. P. Slichter et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142; L. Capes, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Adressage optique des matériaux à transition de spin du Fe(II)", **2000**.
- [26] T. Granier, B. Gallois, F. Suez-Panama, J. Gaultier, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *Butll. Soc. Cat. Cièn.*, **1992**, XIII, n° 1, 293-311.
- [27] F. Suez-Panama, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Contribution de la diffraction des rayons X à l'étude des transition de spin dans les complexes [Fe(phen)₂(NCS)₂] et [Fe(btz)₂(NCS)₂], effets de température." **1991**.
- [28] P. Gütllich, J. Jung et H. A. Goodwin, *Molecular Magnetism: from molecular assemblies to the devices*, NATO ASI, E. Coronado, et al.(eds) **1996**, E321, 327.
- [29] E. König, *Progress Inorg.Chem.*, **1987**, 35, 527.

- [30] E. König, G. Ritter et S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 219-234.
- [31] H. Spiering et N. Willenbacher, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1989**, 1, n° 50, 10089-10105; H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller et P. Gülich, *Chem. Phys.*, **1982**, 68, n° 1-2, 65-71.
- [32] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier et D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. ser. IIC*, **2001**, 4, 161-171.
- [33] E. König et K. Madeja, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1966**, 61-62; P. Gülich, Y. Garcia et H. Spiering, *Magnetism: molecules to materials IV*, **2003**, Miller, J. S., Wiley-CH; E. König, *Struct. Bond.*, **1991**, 76, 51.
- [34] M. Kono et M. Mikami-kido, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1991**, 64, n° 2, 339-345.
- [35] E. König et K. J. Watson, *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, 6, n° 5, 457-459.
- [36] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn et J.-A. Real, *Inorg. Chem. Acta*, **1999**, 291, 279-288.
- [37] B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, n° 6, 1152-1158.
- [38] J.-A. Real, M. C. Muñoz, E. Andrès, T. Granier et B. Gallois, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3587-3594.
- [39] G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P. J. v. Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn et A. Collet, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2975-2981.
- [40] Z. J. Zhong, J.-Q. Tao, Z. Yu, D. Chun-Ying, L. Yong-Jian et Y. Xiao-Zeng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 327-328.
- [41] R. Claude, J.-A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret et A. Dworkin, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4442-4448.
- [42] D. C. Figg, R. Herber et J. A. Potenza, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2111-2117.
- [43] N. Moliner, M. C. Muñoz, P. J. v. Koningsbruggen et J.-A. Real, *Inorg. Chem. Acta*, **1998**, 274, 1-6.
- [44] I. Sotofte et S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, **1967**, 21, 2028-2040.
- [45] C. F. Chue, Z. C. Lee et H. H. Wei, *Polyhedron*, **1994**, 13, n° 15-16, 2259-2264.

- [46] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard et D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, In the press.
- [47] E. König, K. Madeja et K. J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, n° 5, 1146-1153.
- [48] W. A. Baker et H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184-1188; E. W. Müller, H. Spiering et P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 93, n° 6, 567-571; J.-J. Lee, H.-s. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.-C. Wang, C.-H. Huang et Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5742-5747.
- [49] E. König, G. Ritter, W. Irlner et S. M. Nelson, *Inorg. Chem. Acta*, **1979**, 37, 169-179; E. W. Müller, H. Spiering et P. Gütllich, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, n° 3, 1439-1443; G. Bradley, V. McKee et S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 533.
- [50] T. Balic-Zunic et I. Vickovic, *J. Appl. Cryst.*, **1996**, 29, 305-306.
- [51] K. F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, n° 18, 5147-5152; M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan et J. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1995**, 1035-1038; J. K. McCusker, A. L. Rheingold et D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2100-2112.
- [52] E. Makovicky et T. Balic-Zunic, *Acta Cryst. B*, **1998**, 54, 766-773; M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta et D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, n° 2, 194-195.
- [53] J. I. Musher, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, n° 10, 2335-2340.
- [54] N. Shimamoto, S.-i. Ohkoshi, O. Sato et K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, n° 4, 678-684.
- [55] V. A. Money, I. Radosavljevic Evans, M. A. Halcrow, A. E. Goeta et J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **2003**, 158-159.
- [56] L. Capes, J.-F. Létard et O. Kahn, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, n° 12, 2246-2255.
- [57] J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Coddjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret et A. Gonthier-vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1404 -1412.
- [58] O. Kahn, J. Kröber et C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 718.

Partie IV :

Propriétés structurales de complexes du fer(II)

dans un état métastable

IV.1 - Introduction.....	181
IV.2 - Etat haut spin photo-induit de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$	182
IV.2.1 - Rappel des propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$	182
IV.2.2 - Propriétés structurales de l'état haut spin photo-induit	187
IV.2.3 - Etude complémentaire sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	196
IV.2.4 - Conclusions	198
IV.3 - Etat haut spin figé par effet de trempe.....	199
IV.3.1 - Propriétés structurales de l'état haut spin de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ à 30 K obtenu par effet de trempe.	199
IV.3.2 - Autres complexes étudiés	206
IV.3.3 - Conclusions	208
IV.4 - Références.....	210

IV.1 - Introduction

L'un des aspects les plus prometteurs du phénomène de transition de spin concerne la possibilité d'inscrire de façon réversible et non fatigable à l'état solide une information par irradiation lumineuse en utilisant l'effet LIESST^[1, 2] et reverse-LIESST^[2, 3]. Une limitation de ce phénomène vis à vis des applications industrielles^[4] concerne, cependant, le domaine de température dans lequel ce processus est utilisable. En effet, piéger le système dans l'état haut spin métastable requiert de très basses températures. Toutefois, dans certains cas encore mal compris, il a été rapporté une stabilité de l'état métastable photo-induit à des températures proches de 130 K. De tels résultats démontrent l'existence de facteurs susceptibles d'affecter de façon importante ce phénomène. Certains d'entre eux ont déjà été proposés. C'est notamment le cas du facteur de coopérativité responsable de la forme sigmoïdale des courbes de relaxation HS → BS. Concernant ce paramètre, nous venons de montrer dans la partie précédente que la coopérativité du système était directement influencée, dans les complexes du fer(II), par certaines interactions intermoléculaires. La résolution de la structure cristalline de ces complexes dans un état métastable haut spin à basse température sera en conséquence d'un grand intérêt. En effet, la comparaison d'une telle structure avec celle de l'état haut spin stable à température ambiante (HS-1) et celle de l'état bas spin à très basse température devrait permettre de collecter de précieuses informations.

Les états haut spin métastables peuvent être obtenus de deux façons différentes. Soit en utilisant l'effet LIESST pour convertir directement le système vers un état haut spin métastable photo-induit (HS-2) à basse température, soit en piégeant l'état haut spin par effet de trempe thermique.

Dans cette partie du mémoire, nous reprendrons chacune de ces deux idées.

La première partie concernera plus précisément l'étude structurale de l'état haut spin photo-induit. Nous avons pour cela sélectionné le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ souvent pris comme référence. Nous tenterons de comparer la structure de l'état HS-2 avec l'état bas spin et l'état haut spin à température ambiante.

Dans la seconde partie, nous examinerons l'effet de la trempe thermique. Cette étude sera réalisée sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I dans, là encore nous proposerons une comparaison détaillée des diverses structures obtenues.

IV.2 - Etat haut spin photo-induit de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$

IV.2.1 - Rappel des propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$

IV.2.1.1 - Propriétés magnétiques et photomagnétiques connues

Le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (figure IV.1) est l'un des complexes à transition de spin le plus étudié^[5]. Ce composé présente une transition de spin thermique assez abrupte à 176 K^[6].

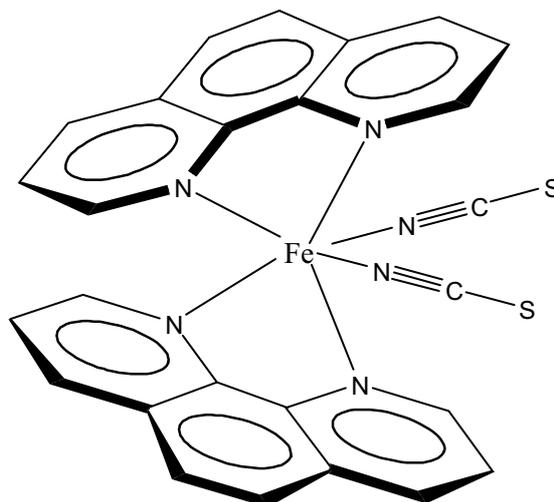


figure IV.1. Représentation schématique du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

La figure IV.2 représente la courbe du produit χT en fonction de T représentant les propriétés magnétiques de ce complexe en fonction de la température. La transition de spin pour ce composé peut être également obtenue par l'application d'une pression^[7]. La transition complète à température ambiante s'opère pour des pressions comprises entre 0,4 et 1,2 GPa.

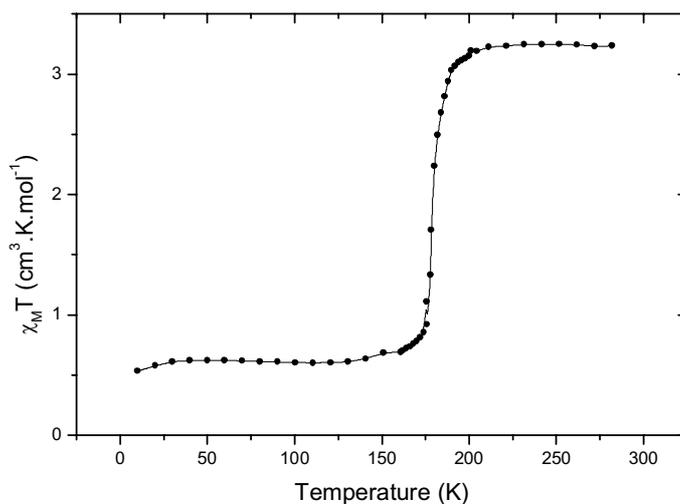


figure IV.2. Produit χT en fonction de T pour le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[6].

A basse température, divers travaux ont montré la possibilité de photoconversion de l'état bas spin par irradiation lumineuse à 647 nm. On obtient ainsi le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ dans un état haut spin photo-induit par utilisation de l'effet LIESST^[8]. La transformation est complète, le système atteignant 100 % de conversion pour une exposition du composé à l'irradiation inférieure à une heure.

La figure IV.3 rapporte l'expérience réalisée au sein du groupe sciences moléculaires. Le système est tout d'abord refroidi progressivement de la température ambiante jusqu'à 10 K en l'absence de lumière. Le complexe se trouve alors dans l'état bas spin comme l'indique la valeur du produit $\chi_M T$ proche de zéro. A 10 K, le système est alors soumis à une irradiation lumineuse de longueur d'onde 647 nm. La réponse du matériau se traduit par une augmentation du produit $\chi_M T$ caractéristique du passage dans l'état haut spin. Lorsque la limite photostationnaire est atteinte, généralement après une heure d'irradiation, l'excitation lumineuse est stoppée. La température est alors lentement augmentée et la température limite T(LIESST)^[9] est déterminée comme décrit dans le paragraphe I.1.2.1. La valeur de T(LIESST) obtenue est de 62 K.

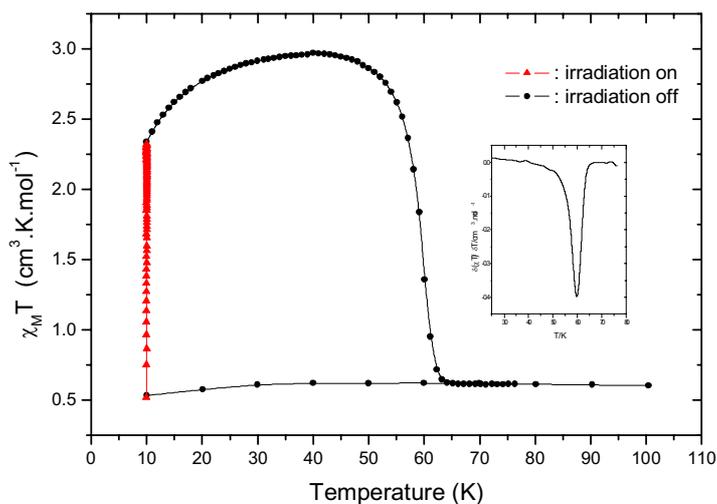


figure IV.3. Evolution du signal magnétique de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ lors d'une expérience typique de détermination de T(LIESST).

IV.2.1.2 - Propriétés photomagnétiques à 30 K.

Il est aujourd'hui connu qu'un complexe présentant des propriétés photomagnétiques est très sensible aux effets de coopérativité. L'une des conséquence est la formation d'un domaine de bistabilité à basse température, noté effet LITH (Light Induced Thermal Hysteresis)^[10]. En conséquence, il est indispensable de vérifier que les propriétés photomagnétiques du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ restent compatibles à la réalisation d'une étude à 30 K. Cette température représente en effet la température minimale à laquelle le système cryogénique équipant le diffractomètre peut descendre. Rappelons que les conditions requises pour une telle détermination structurale sont :

- La conversion du système dans son état haut spin photo-induit doit atteindre 100 % si l'on souhaite le comparer à l'état haut spin à température ambiante.
- Ce taux de conversion doit être atteint au bout d'un temps connu et raisonnablement court.
- L'état métastable ainsi obtenu doit avoir une durée de vie suffisamment longue pour être observé par diffraction des rayons X.

La figure IV.4 montre l'évolution du signal sous l'irradiation à 30 K ($\lambda = 647$ nm et $P \sim 10$ mW/cm²). Cette expérience montre une population complète de l'état haut spin du système. En effet, le produit χT lors de l'irradiation augmente et rejoint la courbe précédemment obtenue après irradiation à 10 K déjà connue pour correspondre à un état 100 % haut spin.

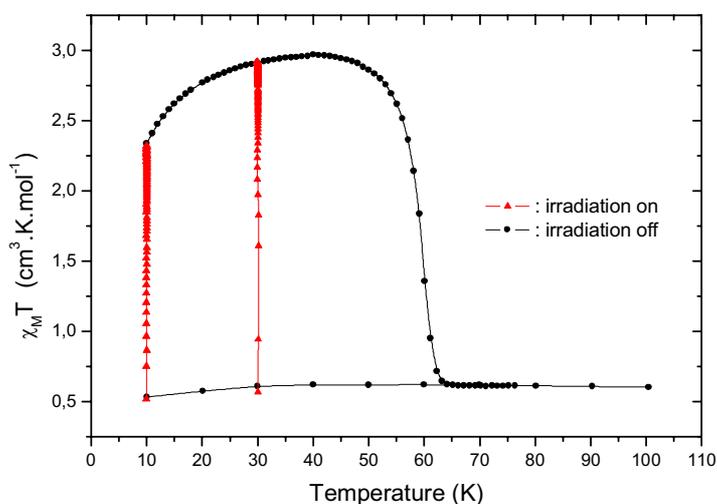


figure IV.4. Evolution du signal magnétique de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ lors d'une expérience similaire à celle de la figure IV.3 montrant également l'évolution du signal à 30 K lors de l'irradiation à 647 nm^[11].

La figure IV.5 rapporte quant à elle la variation du signal sous irradiation en fonction du temps à 30K. Cette étude cinétique montre qu'après un temps d'irradiation de l'ordre de 30 minutes le complexe est converti dans l'état haut spin à plus de 90 %.

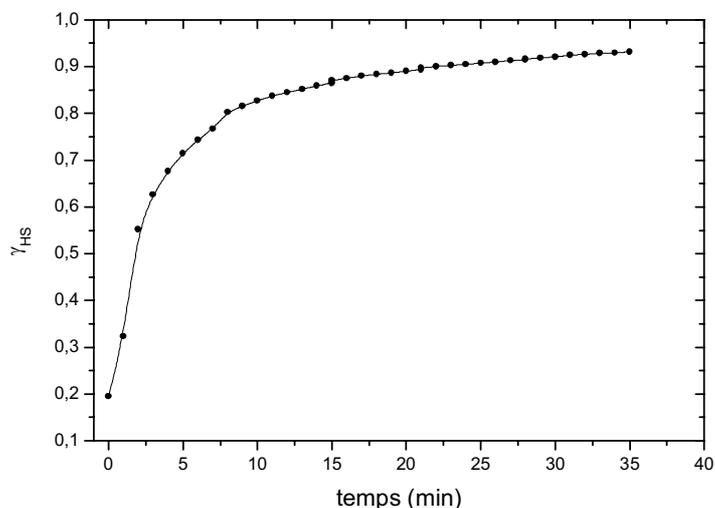


figure IV.5. Cinétique de peuplement de l'état haut spin de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ lors d'une irradiation à 647 nm à la température de 30 K. La courbe représente la fraction haut spin γ_{HS} en fonction du temps.

Si maintenant nous examinons la dernière condition, il est important de garder en mémoire qu'une expérience de diffraction des rayons X réalisée sur un diffractomètre muni d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charge Coupled Device) dure une dizaine d'heures. La durée de vie de l'état métastable obtenu doit en conséquence être supérieure à 10 heures. La figure IV.6 présente l'évolution du signal en fonction du temps un fois l'irradiation est coupée après photo-conversion complète du complexe étudié. La perte d'information après un peu plus de 10 heures n'excède pas plus de 6 % et 94 % du système est donc conservé dans l'état haut spin. Ainsi, la cinétique de relaxation haut spin \rightarrow bas spin réalisée à 30 K sur ce composé montre clairement que le système reste stable et ne relaxe pratiquement pas sur une durée de plus de 10 heures.

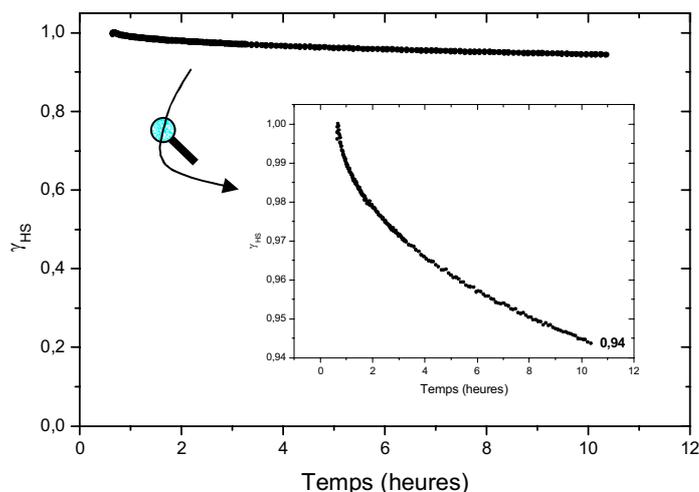


figure IV.6. Cinétique de relaxation haut spin photo – induit → bas spin à 30 K.

A la vue de ces résultats, il semble que l'ensemble des conditions nécessaires à la réalisation de l'expérience de diffraction des rayons X soient remplies. La population complète de l'état métastable à 30 K associée à sa longue durée de vie devraient permettre d'accéder aux propriétés structurales du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ dans l'état haut spin photo-induit à 30 K.

IV.2.2 - Propriétés structurales de l'état haut spin photo-induit

Rappelons que la structure cristalline du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ a été préalablement résolue à température ambiante dans l'état haut spin et à 130 K dans l'état bas spin^[12]. Dans les deux cas, le complexe cristallise dans le système orthorhombique et adopte le groupe d'espace Pbcn. La structure de ce complexe a également été résolue sous une pression de 1 GPa à température ambiante, conditions pour lesquelles le système est dans sa configuration bas spin, là encore, aucun changement de groupe d'espace n'a été observé^[13].

IV.2.2.1 - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, mis à notre disposition par le groupe de cristallographie du département de chimie de l'université de Durham (R.U.) dirigé par le professeur J.A.K. Howard, comprend le matériel suivant :

- Un diffractomètre BRUCKER-SMART-CCD utilisant la raie K_{α} du molybdène et muni d'un détecteur bidimensionnel permettant de raccourcir le temps d'acquisition à une dizaine d'heures.
- Un laser He / Ne émettant à une longueur d'onde de 647 nm avec une puissance de l'ordre de 10 mW / cm².
- Un système cryogénique ouvert à jet d'hélium (HELIX Oxford Cryosystems), alors prototype, pour refroidir l'échantillon jusqu'à 30 K tout en laissant le cristal visible.

L'expérience se déroule ensuite en trois étapes. La première étape consiste à amener le cristal à 30 K afin de mesurer la maille cristalline puis à collecter les données nécessaires à la résolution de la structure à 30 K avant irradiation. Afin de réaliser cette opération, nous avons monté un cristal de dimensions $0,125 \times 0,125 \times 0,100$ mm³ sur un cheveu. L'adhésion entre le cristal et le cheveu est assurée par une huile. Le cristal est alors positionné au centre de l'anneau de Béryllium correspondant à la sortie du système cryogénique et refroidi jusqu'à 30 K à une vitesse de 4 K min⁻¹. La collecte des données est alors effectuée en couvrant totalement l'espace réciproque du cristal jusqu'à un angle de diffraction de 27° au maximum. Le temps d'exposition aux rayons X par image collectée est de 15s.

La seconde étape concerne la phase d'irradiation en elle-même. Le cristal précédemment collecté est alors irradié à 647 nm à l'aide du laser He / Ne et d'un jeu de miroirs. Tout au long de cette étape qui dure 60 min, le cristal n'est pas soumis au rayonnement X. Afin d'améliorer l'efficacité de l'irradiation il est possible de mettre le cristal en rotation sur lui-même tout au long de cette étape.

La dernière étape consiste à collecter les données de diffraction X dans les mêmes conditions que précédemment.

Le photographie présentée par la figure IV.7 décrit ce dispositif expérimental.

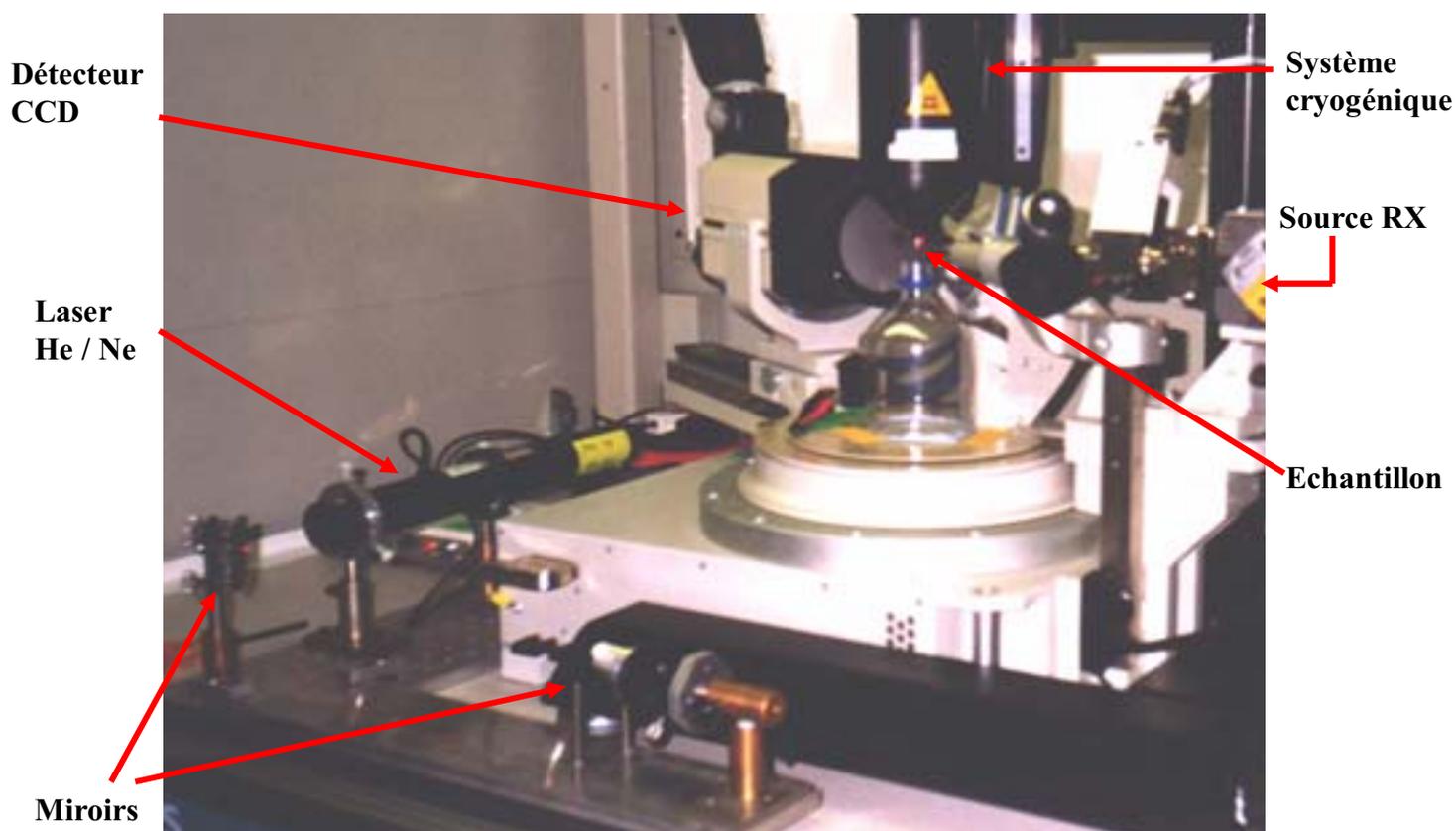


figure IV.7. Photographie du dispositif expérimental de diffraction des rayons X sous irradiation à basse température situé au laboratoire de cristallographie de l'université de Durham (UK). Collaboration avec J.A.K. Howard.

IV.2.2.2 - Description des structures obtenues

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des paramètres cristallographiques liés à cette expérience ainsi que ceux correspondant aux structures cristallines connues. A 30 K avant et après irradiation, le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ cristallise dans le système orthorhombique et adopte le groupe d'espace Pbcn.

Formule	FeC ₂₆ H ₁₆ N ₆ S ₂				
Dimensions du cristal (mm ³)	0,2 × 0,2 × 0,1				
Conditions expérimentales	30 K	30 K après irradiation	293 K ^[12]	130 K ^[12]	293 K, 1GPa ^[13]
Etat de spin	BS	HS	HS	BS	BS
Système	Orthorhombique		Orthorhombique		
Groupe d'espace	Pbcn	Pbcn	Pbcn	Pbcn	Pbcn
a (Å)	12,781(5)	13,121(3)	13,161(2)	12,770(2)	12,656(3)
b (Å)	10,073(4)	9,954(3)	10,163(1)	10,090(3)	9,848(2)
c (Å)	17,227(6)	17,163(4)	17,480(2)	17,222(3)	16,597(4)
V (Å ³)	2218(2)	2242(1)	2338(1)	2219(1)	2069(2)
Diffractomètre	BRUCKER – SMART - CCD				
Type de scan	ω	ω			
Radiation	Mo Kα	Mo Kα			
μ (mm ⁻¹)	0,90	0,89			
Domaine angulaire θ (°)	2,36 – 27,48	2,37 – 23,25			
h min / max	-16 / 16	-14 / 14			
k min / max	-12 / 12	-10 / 11			
l min / max	-20 / 22	-18 / 19			
Réfl. collectées	12638	9238			
Réfl. Indépendantes (R _{int})	2463 (0,065)	1592 (0,084)			
Réfl. Observées. (Seuil : I / σ(I))	1829 (2)	1205 (2)			
Nb de paramètres	191	191			
R _{obs} (%)	4,6	6,0			
wR _{2obs} (%)	10,0	13,3			
S	1,07	1,11			
(Δ/σ) _{max}	0,000	0,000			
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e ⁻ /Å ³)	0,54 / - 0,41	0,77 / - 0,71			

tableau IV.1. Données cristallographiques pour [Fe(phen)₂(NCS)₂].

Quelque soit les conditions expérimentales, l'empilement moléculaire est similaire en première approche à celui des trois autres structures connues. La cohésion du réseau est assurée essentiellement par des interactions de type π - π ainsi que des interactions de type hydrogène entre le soufre des branches NCS et les hydrogènes aromatiques des molécules voisines. Nous savons maintenant que ce type d'interaction joue un rôle important vis à vis des caractéristiques finales de transition de spin. La figure IV.8 présente la structure moléculaire de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ dans l'état haut spin photo-induit.

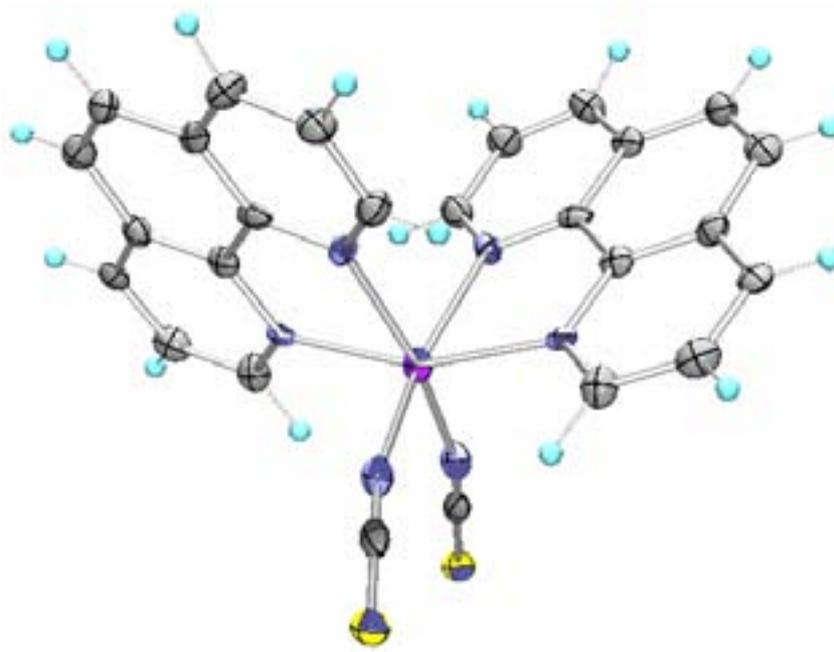


figure IV.8. Représentation de la structure moléculaire de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ dans l'état haut spin photo-induit à 30 K, les ellipsoïdes d'agitation thermique correspondent à 50 % de probabilité.

L'unité asymétrique de la structure cristalline de ce complexe comprend une demi molécule. La maille cristalline est donc construite sur quatre entités. La figure IV.9 représente un aperçu de la maille cristalline à 30 K après irradiation, cette figure montre notamment les interactions π - π présentes entre les ligands phénanthroline de deux molécules voisines.

Afin de mettre en évidence les différences structurales entraînées par la transition de spin photo-induite, nous allons procéder, dans les paragraphes qui vont suivre, à une analyse plus détaillée des deux structures obtenues à 30 K.

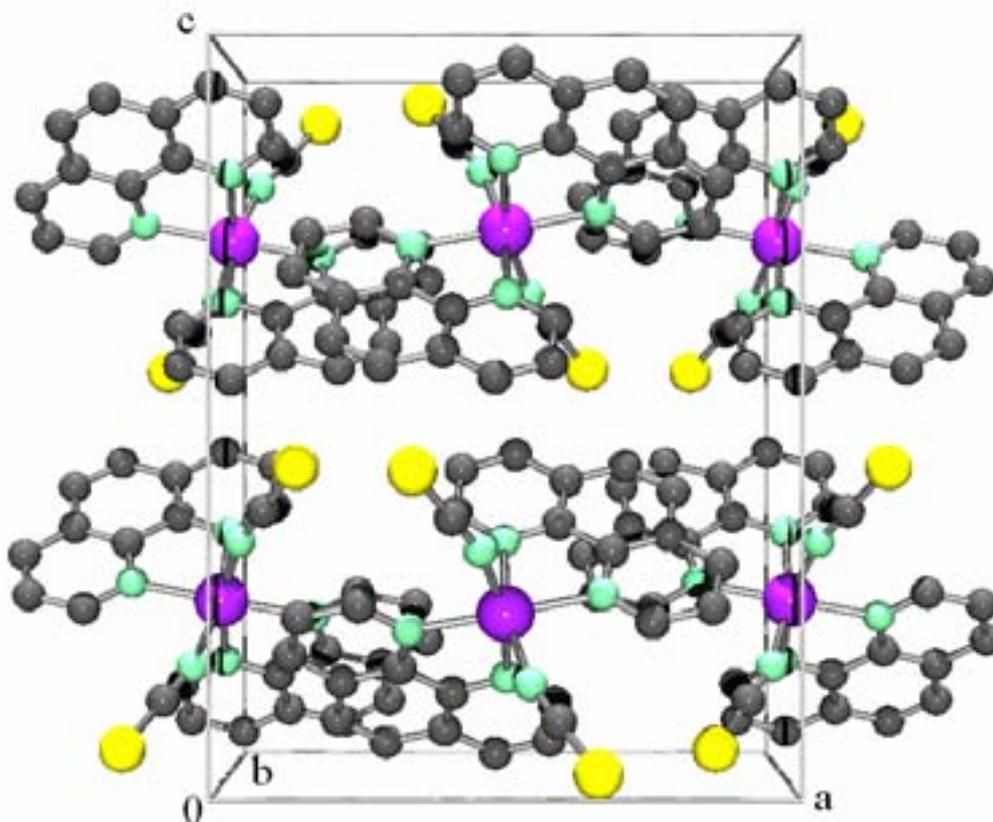


figure IV.9. Aperçu de la maille cristalline de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ à 30 K dans l'état haut spin photo-induit.

IV.2.2.3 - Modifications structurales dues à la transition de spin photo-induite.

➤ Distorsion de l'octaèdre

Au cours du chapitre précédent, nous avons introduit un certain nombre de paramètres structuraux capables de caractériser l'état de spin ou, dans certains cas, d'expliquer les différences de caractéristiques de transition de spin liées à la coopérativité de ces systèmes. Nous proposons ici de reprendre l'ensemble de ces paramètres afin de comparer les propriétés structurales du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ dans l'état haut spin photo-induit à celle de l'état bas spin à 30 K ainsi qu'aux autres structures connues dans les diverses conditions précédemment énoncées.

Le tableau IV.2, regroupe ainsi les valeurs de ces différents paramètres pour ce complexe dans l'état haut spin à température ambiante (HS-1), dans l'état haut spin photo-induit à 30 K (HS-2), dans l'état bas spin à 30 K, 130 K et à température ambiante sous une pression de 1 GPa.

Conditions expérimentales	293 K	30 K, après irradiation	30 K	130 K	293 K, 1GPa
Etat de spin	HS (HS-1)	HS (HS-2)	BS	BS	BS
$\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$ (Å)	2,156(4)	2,122(4)	1,983(4)	1,992(4)	1,977(4)
V_P (Å ³)	13,0(2)	12,7(2)	10,3(2)	10,5(2)	10,0(2)
Σ (°)	64(2)	64(2)	35(2)	36(2)	35(2)
θ_{NCS} (°)	52,7(1)	46,9(1)	53,4(1)	53,9(1)	54,0(1)
$\Sigma\theta$ (°)	228(3)	264(3)	128(3)	128(3)	129(3)
$d_{\text{S-C(H)}}$ (Å)	3,36(1)	3,27(1)	3,35(1)	3,36(1)	3,16(1)

tableau IV.2. Paramètres structuraux caractéristiques des modifications dues à la transition de spin dans le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

Les valeurs de ces paramètres révèlent une dilatation de la sphère de coordination du Fe ($\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$ et V_P augmentent) accompagnée d'une déformation (Σ et $\Sigma\theta$ augmentent et θ_{NCS} diminue) entre l'état bas spin et l'état photo-induit à 30 K. Cette déformation est d'ailleurs visible sur les représentations des octaèdres FeN_6 correspondant à cette expérience (figure IV.10). Les modifications locales ainsi observées sont la signature de la transition de spin. La structure cristalline obtenue après irradiation correspond donc bien à celle de l'état haut spin photo-induit HS-2. De plus, la valeur de Σ , très sensible au taux de conversion de spin, ne suggère la présence que d'une fraction négligeable de molécules restées dans l'état bas spin.

La différence de volume de l'octaèdre de coordination du fer associée à la transition de spin représente 3 \AA^3 . Cette valeur est identique à celle trouvée pour la transition thermo-induite et similaire à celles calculées pour les complexes de la famille $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ ^[14].

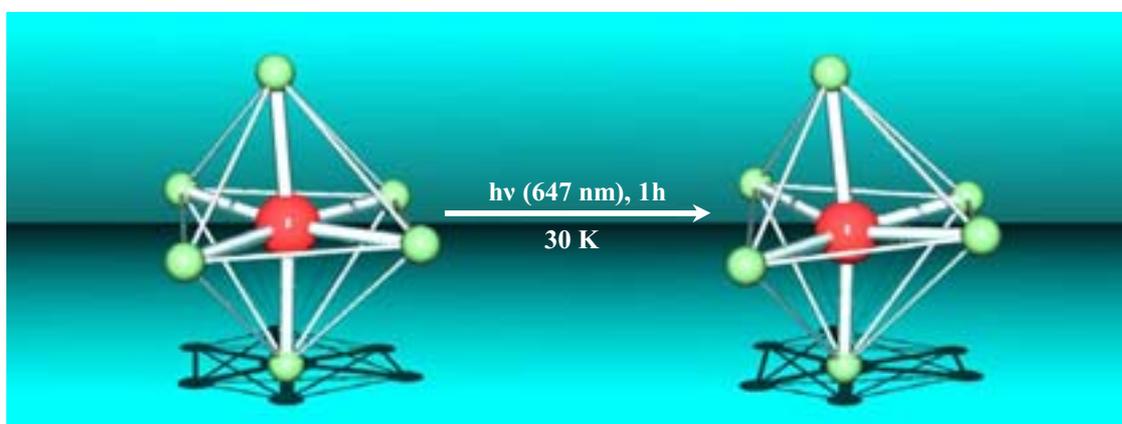


figure IV.10. Représentation de la déformation de l'octaèdre FeN_6 du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ lors de l'irradiation à 30 K^[11].

La comparaison des deux structures haut spin (HS-1 et HS-2) révèle des différences. En effet, les distances Fe-N sont plus courtes pour ce complexe dans l'état HS-2 que dans l'état HS-1. Cette observation est en accord avec les mesures des distances Fe-N réalisées sur le même composé à 17 K par spectroscopie EXAFS^[15]. De la même façon, les interactions intermoléculaires sont également plus courtes. L'angle θ_{NCS} et, de façon encore plus claire, le paramètre $\Sigma\theta$ apparaissent très différents pour les deux états haut spin considérés. Cette dernière observation souligne l'influence des distances Fe-N et des interactions intermoléculaires sur θ_{NCS} et $\Sigma\theta$. L'ensemble de ces paramètres ($d_{\text{S-H(C)}}$, θ_{NCS} et $\Sigma\theta$) étant maintenant connus pour jouer un rôle important concernant la coopérativité du système (cf partie III.3), il semble que les deux états de spin HS-1 et HS-2 présentent des réseaux cristallins de coopérativité différente. Les valeurs de ces trois paramètres sont en faveur d'un réseau plus coopératif pour l'état haut spin photo-induit à basse température que pour l'état haut spin thermo-induit à température ambiante. Cette dernière remarque est en accord avec les précédentes études de cinétique de relaxation de l'état haut spin photo-induit des systèmes coopératifs. Ces expériences prévoient que le facteur d'autoaccélération $\alpha(T)$ étroitement lié à la coopérativité du système s'accroisse avec une diminution de température (figure IV.11)^[16].

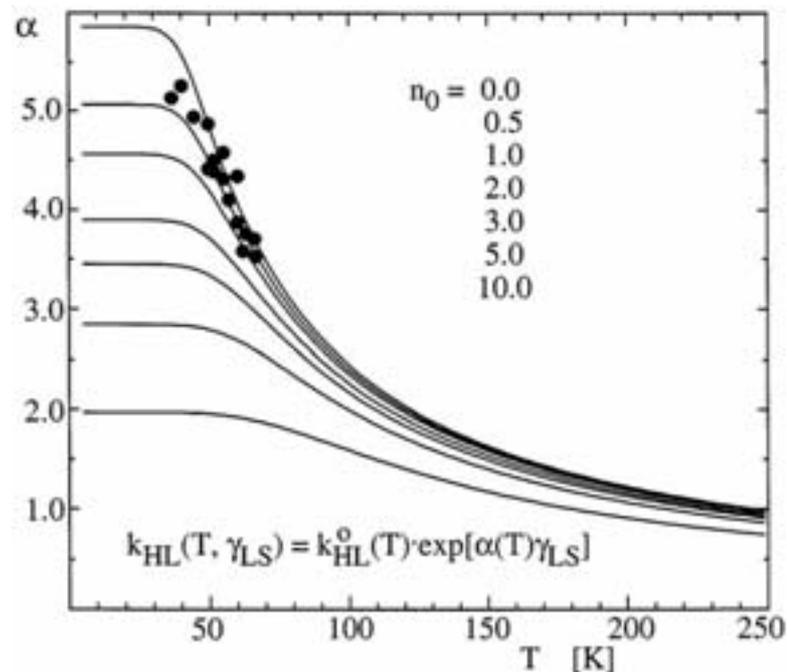


figure IV.11. Evolution du facteur d'autoaccélération $\alpha(T)$ en fonction de la température pour différentes valeurs de l'écart initial d'énergie réduite n_0 ^[16].

➤ *Evolution des paramètres de maille*

L'anisotropie des modifications entraînées par la transition de spin est confirmée par l'évolution des paramètres de maille. En effet, lors de la transition BS \rightarrow HS-2, le paramètre a augmente considérablement, le paramètre b diminue et le paramètre c , beaucoup moins affecté que les deux autres, diminue faiblement. Cette évolution est parfaitement en accord avec les anomalies de l'évolution des paramètres de maille de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ en fonction de la température déjà rapportées au voisinage de la transition de spin thermique^[17].

L'accès aux deux structures (HS et BS) à une même température nous permet de calculer précisément la variation de volume de la maille cristalline uniquement due à la transition de spin, notée ΔV_{SC} . Afin de différencier la valeur de ΔV_{SC} issue des courbes de dilatation thermique de celle issue de l'utilisation de l'état haut spin photo-induit, les valeurs obtenues seront respectivement notées $\Delta V_{\text{SC}}(\text{T})$ et $\Delta V_{\text{SC}}(\text{L})$. La valeur de $\Delta V_{\text{SC}}(\text{L})$ obtenue à 30 K vaut 24 \AA^3 . Ce résultat, qui correspond à $\sim 1,1 \%$ du volume de la maille haut spin, est inférieur pour ce composé à celui obtenu précédemment par le suivi des paramètres de maille $\Delta V_{\text{SC}}(\text{T}) = 44 \text{ \AA}^3$ ^[18]. Une constatation similaire avait été faite en ce qui concerne la variation de volume de la maille due à une transition de spin induite par la pression $\Delta V_{\text{SC}}(\text{P})$. En effet dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ $\Delta V_{\text{SC}}(\text{P})$ est trouvé 12 \AA^3 plus élevé que le $\Delta V_{\text{SC}}(\text{T})$ correspondant^[18].

Un résultat identique concernant la différence de valeur entre $\Delta V_{\text{SC}}(\text{T})$ et $\Delta V_{\text{SC}}(\text{L})$ a été rapporté parallèlement à notre étude. Il concerne les complexes $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{PF}_6)$ ^[19]. Ce résultat est systématiquement inférieur à celui trouvé pour les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ par suivi des paramètres de maille dans lequel $\Delta V_{\text{SC}}(\text{T})$ représente dans chaque cas environ 2% du volume de la maille à température ambiante^[20, 21]. Il semble donc que $\Delta V_{\text{SC}}(\text{L})$ soit toujours inférieur de moitié à $\Delta V_{\text{SC}}(\text{T})$. Toutefois un contre-exemple semble infirmer cette hypothèse. En effet, une étude très récente des propriétés structurales du complexe $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$, où L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine, dans l'état haut spin photo-induit, montre des variations de volumes $\Delta V_{\text{SC}}(\text{T})$ et $\Delta V_{\text{SC}}(\text{L})$ similaires correspondant toutes deux à $\sim 2,5 \%$ du volume de la maille à température ambiante^[22].

Le calcul de ΔV_{SC} reste une étape délicate dans l'analyse des complexes à transition de spin ; plus de données sur les états haut spin métastables sont requises.

IV.2.3 - Etude complémentaire sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$

Après cette étude sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, il nous est apparu que le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ pouvait être également un bon candidat pour l'analyse structurale sous irradiation. En effet comme le montre la figure IV.12 ce complexe présente un effet LIESST avec une température limite $T(\text{LIESST}) = 78 \text{ K}^{[23]}$. Cette température élevée laisse penser que la durée de vie de l'état photo-excité à 30 K est très longue. De plus, la figure IV.13 qui illustre l'expérience mettant en évidence l'effet LITH (Light Induced Thermal Hysteresis, voir paragraphe IV.2.1.2) montre que la population complète de l'état haut spin photo-induit est possible à 30 K.

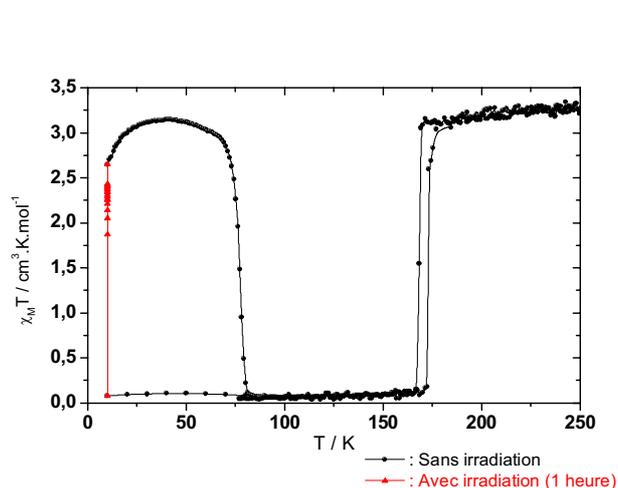


figure IV.12. Propriétés magnétiques et photomagnétiques de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{I}^{[10]}$.

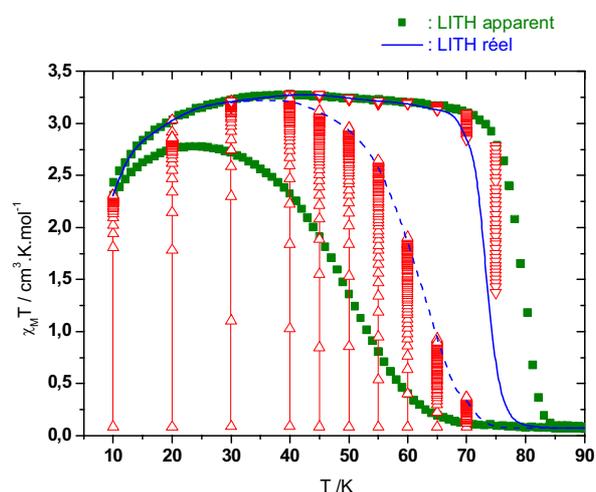


figure IV.13. Courbe de LITH apparent et réel du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{I}^{[24]}$

La difficulté principale que nous avons rencontrées pour réaliser cette expérience concerne les conditions d'irradiation. La population à 100 % de l'état haut spin métastable requiert, dans ce cas, l'utilisation d'une longueur d'onde d'irradiation de 850 nm qui correspond au domaine spectral du proche infrarouge. L'émission du laser est en conséquence invisible à l'œil ce qui rend l'étape de centrage du faisceau sur le cristal particulièrement délicate. Nous proposons alors une procédure en quatre étapes.

- Monter un morceau de papier fluorescent sensible au rayonnement infrarouge sur une tête goniométrique.
- Centrer le dispositif ainsi obtenu sur la croisée du réticule de la lunette du diffractomètre.
- Régler le faisceau laser afin d'obtenir la fluorescence du dispositif.
- Retirer l'ensemble et centrer le cristal sur la croisée du réticule, le faisceau laser doit maintenant coïncider avec la position du cristal.

Le résultat obtenu illustré par la figure IV.14 montre que la transition a bien eu lieu après l'irradiation, mais malheureusement, le cristal est systématiquement détruit par le phénomène.

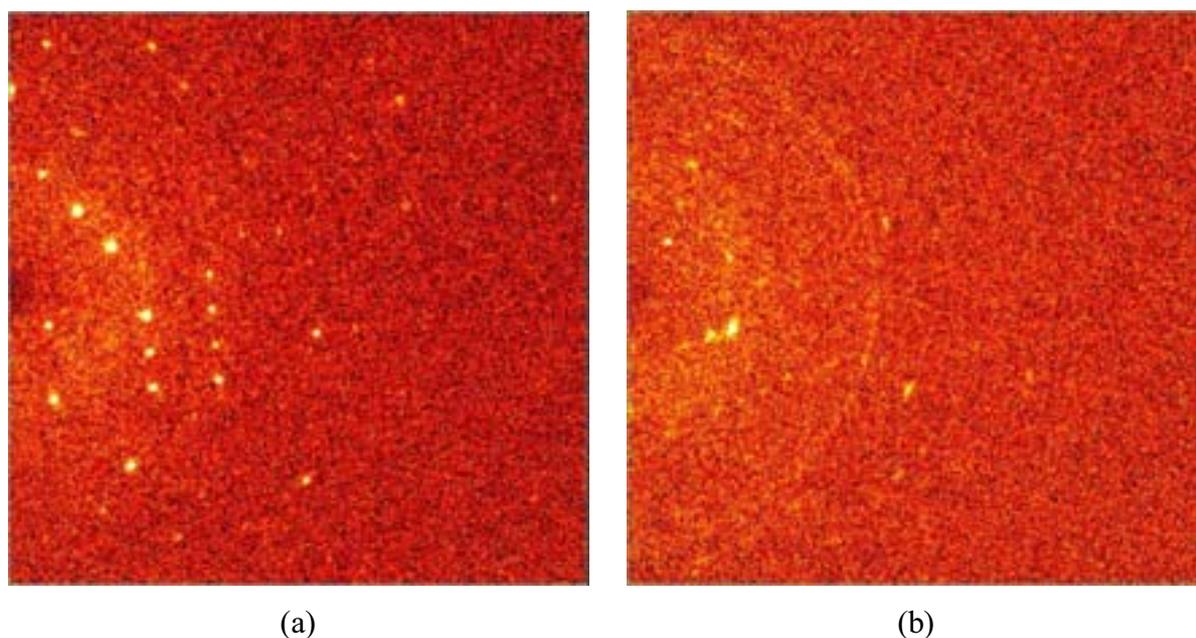


figure IV.14. Image de diffraction des rayons X pour le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$ à 30 K avant (a) et après (b) irradiation à 850 nm pendant 2 heures. Temps d'exposition au RX : 40s

Il nous a été cependant possible d'obtenir des paramètres pour la maille cristalline après irradiation. Le système après irradiation conserve la symétrie orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 12,93(1) \text{ \AA}, b = 14,69(1) \text{ \AA} \text{ et } c = 17,66(1) \text{ \AA} \text{ soit un volume de maille : } \\ V = 3354(9) \text{ \AA}^3.$$

Le volume de la maille cristalline à 30 K dans l'état bas spin a été précédemment rapporté et représente 3210 \AA^3 ^[21]. La variation de volume uniquement due à la transition de spin $\Delta V_{\text{SC}}(\text{L})$ correspond ainsi à 144 \AA^3 . Ce résultat correspond cette fois-ci au double de celui annoncé pour la transition de spin thermique $\Delta V_{\text{SC}}(\text{T}) = 65 \text{ \AA}^3$ ^[20, 25].

IV.2.4 - Conclusions

La résolution de la structure haut spin photo-induite de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ nous permet de dégager les conclusions suivantes :

- Les paramètres caractéristiques de la transition de spin thermique restent adéquats pour suivre la transition de spin photo-induite et permettent d'identifier l'état de spin obtenu sans ambiguïté.
- La variation du volume de l'octaèdre Fe – N₆ lors de la transition est similaire pour les conversions de spin induites par la lumière, la température et la pression, $\Delta V_{\text{P}} \sim 3 \text{ \AA}^3$.
- Il apparaît en revanche des différences entre l'état haut spin photo-induit et thermo-induit concernant les interactions intermoléculaires et la distorsion trigonale de l'octaèdre. Ces différences suggèrent un caractère plus coopératif pour l'état haut spin photo-induit.
- La mesure de la modification du volume de la maille cristalline semble montrer des différences importantes entre $\Delta V_{\text{SC}}(\text{T})$ et $\Delta V_{\text{SC}}(\text{L})$.

Cette dernière remarque montre à quel point il sera important d'obtenir d'autres données structurales caractérisant un état métastable photo-induit.

IV.3 - Etat haut spin figé par effet de trempe

Une autre façon d'obtenir un état haut spin métastable à basse température, est de piéger l'état haut spin de la température ambiante en refroidissant l'échantillon très rapidement jusqu'à la température voulue. Un état haut spin métastable serait alors obtenu par effet de trempe.

Du point de vue structural, les questions qui se posent sont similaires à celles posées par l'étude de l'état haut spin photo-induit de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. La structure cristalline d'un état haut spin métastable obtenu par effet de trempe est elle la même que celle de l'état haut spin de départ ? Sinon, comment évolue la coopérativité du système ? Les états haut spin métastables obtenus à basse température par effet LIESST ou effet de trempe sont-ils identiques ?

Nous trouverons certains éléments de réponse à ces questions dans l'étude structurale de l'état haut spin métastable obtenu par effet de trempe du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I.

IV.3.1 - Propriétés structurales de l'état haut spin de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ à 30 K obtenu par effet de trempe.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I présente une transition de spin très abrupte et peut être converti dans l'état haut spin à basse température par effet LIESST. L'état métastable ainsi obtenu présente une température limite $T(\text{LIESST})$ de 78 K (figure IV.12). En utilisant le même dispositif que précédemment pour l'étude de l'état haut spin photo-induit, il est possible de refroidir l'échantillon depuis la température ambiante directement jusqu'à la température de 30 K de façon quasi instantanée. L'analyse des paramètres de maille, dans un premier temps, puis l'étude des propriétés structurales permettront par la suite d'identifier l'état de spin ainsi obtenu.

Le tableau IV.3 regroupe les données expérimentales et les paramètres cristallographiques issus de cette expérience.

Formule chimique	FeC ₃₈ H ₂₈ N ₆ S ₂		
Conditions expérimentales	30 K trempé	30 K ^[21]	293K ^[26]
Etat de spin	HS	BS	HS
Système	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pccn	Pccn	Pccn
a (Å)	12,964(1)	12,224(3)	12,977(7)
b (Å)	14,712(1)	14,484(4)	15,211(2)
c (Å)	17,672(2)	18,130(5)	17,633(5)
V (Å ³)	3370(1)	3210(1)	3481(2)
Diffractomètre	Smart-CCD	Smart-CCD	Nonius CAD-4
Type de scan	ω	ω	ω / 2θ
Radiation	Mo K _α	Mo K _α	Cu K _α
μ mm ⁻¹	0,61	0,64	4,92
Domaine angulaire θ (°)	2,39 – 27,49		
h min / max	-16 / 16		
k min / max	-19 / 18		
l min / max	-22 / 20		
Réfl. collectées	20719		
Réfl. Indépendantes (R _{int})	3823 (0,098)		
Réfl. Observées. (Seuil : I / σ(I))	2686 (2)		
Nb de paramètres	269		
R _{obs}	0,056		
wR2	0,099		
S	1,09		
Δ/σ _{max}	0,000		
Δρ min / max (e ⁻ /Å ³)	-0,56 / 0,41		

tableau IV.3. Données cristallographiques pour [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-I 30 K obtenues par effet de trempé, les valeurs à 30 K refroidi lentement et à 293 K sont fournies pour comparaison

Comme attendu, le complexe [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-I, dans son état piégé à 30 K, cristallise dans le même système et le même groupe d'espace qu'à température ambiante. L'empilement cristallin reste très similaire à celui obtenu à température ambiante et à 30 K dans l'état bas spin. Des différences dans les paramètres de maille apparaissent cependant très clairement entre l'échantillon refroidi lentement et celui ayant subi la trempé.

Le volume de la maille obtenu par effet de trempé, beaucoup plus grand, suggère que l'état haut spin a bien été piégé lors du refroidissement.

IV.3.1.1 - Distorsion de l'octaèdre FeN_6

La structure moléculaire du complexe ainsi obtenue diffère de celle correspondant à l'état bas spin à 30 K. En effet, la géométrie de l'octaèdre de coordination du fer, en particulier la position des branches NCS, est différente (figure IV.15).

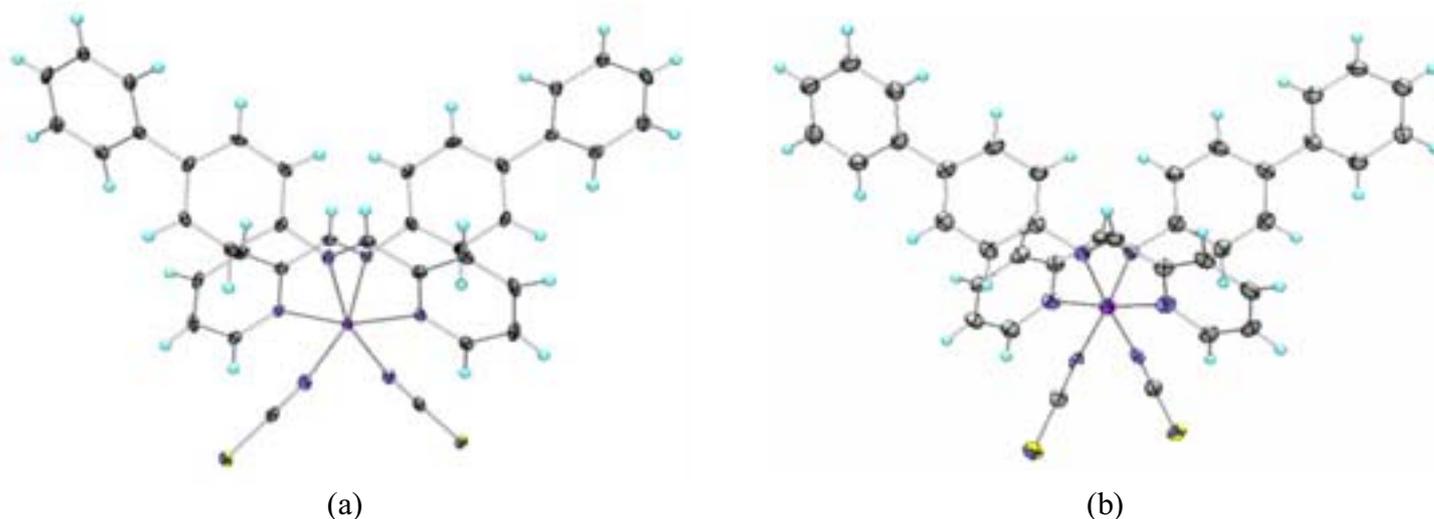


figure IV.15. Structure moléculaire de $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]-I$ à 30 K trempé (a) et refroidi normalement (b).

La distorsion de l'octaèdre ainsi observée peut être analysée à l'aide des paramètres décrits dans la partie III (III.3.2). Le tableau IV.4 regroupe les valeurs de ces différents paramètres dans les trois conditions correspondant, à l'état haut spin à température ambiante, à l'état bas spin à 30 K et à l'état de spin à 30 K obtenu par effet de trempe.

Conditions expérimentales	293 K	30 K	30 K
Vitesse de refroidissement	-	trempe ¹	3 K.min ⁻¹
Etat de spin	HS (HS-1)	HS (HS-t)	BS
$\langle d_{Fe-N} \rangle$ (Å)	2,174(4)	2,180(4)	1,939(4)
V_P (Å ³)	13,1(2)	13,2(2)	9,7(2)
Σ (°)	87(2)	90(2)	50(2)
θ_{NCS} (°)	30,5(1)	28,3(1)	44,7(1)
$\Sigma\theta$ (°)	254(3)	282(3)	149(3)
$d_{S-C(H)}$ (Å)	3,41(1)	3,36(1)	3,38(1)

tableau IV.4. Paramètres caractéristiques des modifications dues à la transition de spin dans $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]-I$ à 30 K trempé, 30 K et 293 K. ¹ : D'après T.-Y. Teng, dans ces conditions, la température de l'échantillon passe de 293 K à 30 K en moins d'une seconde^[27].

Les valeurs de ces paramètres pour le système obtenu par effet de trempe sont révélatrices d'un état haut spin. En effet, les distances Fe-N, le volume de l'octaèdre, les paramètres Σ , θ_{NCS} et $\Sigma\theta$ révèlent une sphère de coordination dilatée et déformée caractéristique d'un état haut spin. De plus, au travers de ces données et en particulier Σ , il semblerait que le système, dans ces conditions, soit 100 % haut spin.

Comme dans le cas de l'état haut spin photo-induit, cet état haut spin métastable semble être plus coopératif que l'état haut spin à 293K. En effet, les différences structurales entre l'état haut spin à température ambiante et l'état haut spin métastable piégé par effet de tempe à 30 K, se situent au même niveau que celles observées entre l'état haut spin thermique et l'état haut spin photo-induit à 30 K de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Là encore, la distorsion de l'octaèdre mesurée par l'angle θ_{NCS} ou par le paramètre $\Sigma\theta$ apparaît plus importante dans l'état haut spin métastable. Cette distorsion plus importante de l'état haut spin métastable est accompagné d'interactions intermoléculaires plus fortes (distance S-C(H) plus courte). Ces deux remarques convergent vers les mêmes conclusions quant à la coopérativité du système et indique un système plus coopératif pour l'état haut spin métastable à basse température. Cette observation, ici aussi, est en accord avec l'évolution du facteur d'auto accélération $\alpha(T)$ avec la température^[16].

IV.3.1.2 - Analyse des paramètres de maille.

L'analyse des paramètres de maille montre un bouleversement considérable entre l'état bas spin et l'état haut spin. Ce bouleversement, déjà présent lors de la transition de spin thermique, se traduit par une augmentation des paramètres a et b et une diminution de c entre l'état bas spin et l'état haut spin. Cette modification implique une répartition très différente des paramètres de maille de ce complexe suivant l'état de spin dans lequel il se trouve. Une des conséquences directes de cette observation est la possibilité de conclure sur l'état de spin du système au simple regard de la valeur des paramètres de maille.

L'obtention des paramètres de maille dans l'état bas spin et haut spin à la même température permet également de calculer la variation du volume de la maille entraînée uniquement par la différence d'état de spin. Cette variation, $\Delta V = 160 \text{ \AA}^3$, est du même ordre de grandeur que $\Delta V_{\text{SC}}(L)$ (144 \AA^3) obtenue lors de la conversion de spin photo-induite sur ce même complexe.

IV.3.1.3 - Température limite de l'effet de trempe.

Nous proposons ici d'étudier quelle est la température limite au-delà de laquelle il n'est plus possible d'observer l'effet de trempe pour le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$, sur la base d'une analyse des paramètres de la maille cristalline. L'effet de trempe pourra donc être suivi par une simple détermination des paramètres de maille de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ à différentes températures.

La figure IV.16 montre la répartition des paramètres de maille de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ dans l'état haut spin, ainsi que les paramètres de maille à 30 K et à 140 K correspondant à l'état bas spin. Cette répartition révèle clairement deux zones relatives à chacun des états de spin.

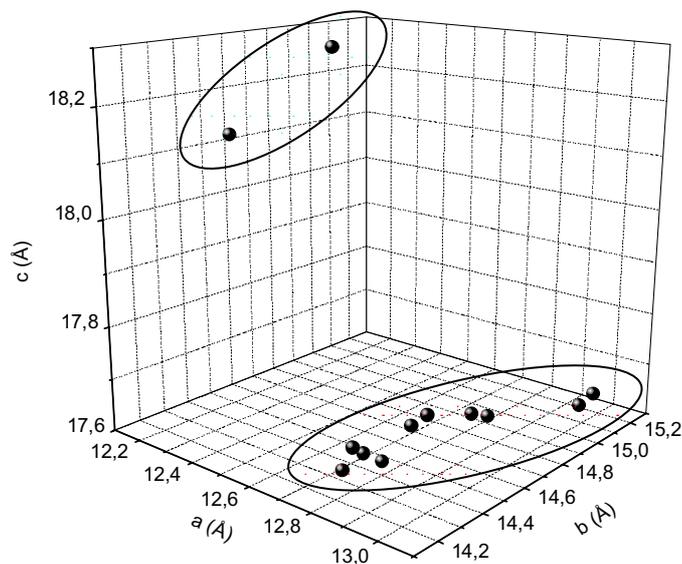


figure IV.16. Répartition des paramètres de maille de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ dans l'état haut spin (zone rouge) et dans l'état bas spin (zone bleue).

En ajoutant à ce diagramme la répartition des paramètres de maille obtenus pour le même composé ayant subi un effet de trempe à 30 K, 65 K, 80 K, 95 K et 140 K, la figure IV.17 est obtenue. Ce graphique montre qu'il est possible de piéger l'état haut spin métastable par effet de trempe à des températures inférieures à 80 K. Au-delà de cette température, aucun effet de trempe n'est observé et le système bascule vers son état bas spin.

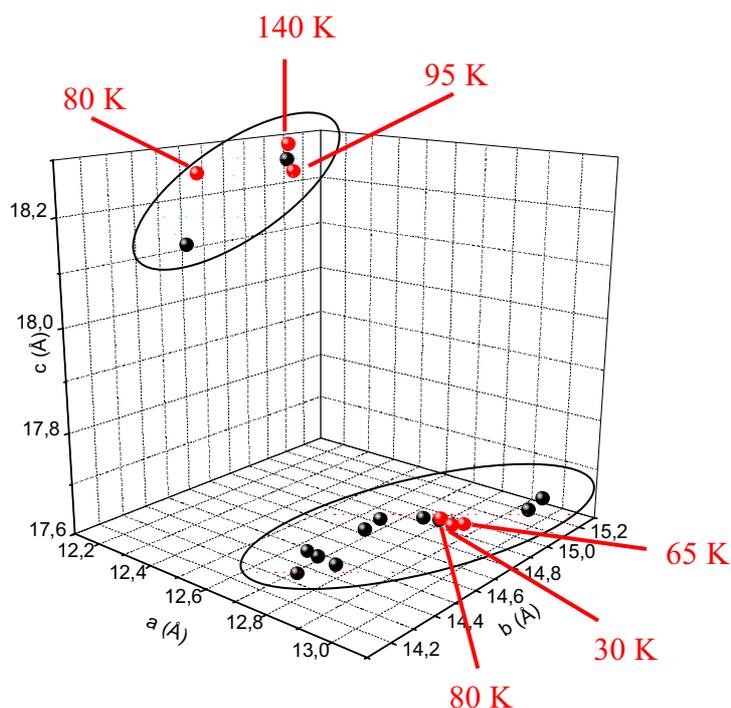


figure IV.17. Répartition des paramètres de maille de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ décrivant les zones haut spin (rouge) et bas spin (bleue) à laquelle ont été rajouté les données obtenues par effet de trempe (points rouges).

Pour la température de 80 K, le système est observé à la fois dans l'état haut spin métastable et dans l'état bas spin. En effet, à cette température le système est piégé dans un premier temps dans l'état haut spin métastable, puis relaxe vers l'état bas spin stable après une dizaine de minutes. Cette relaxation a pu être mise en évidence par un suivi des paramètres de maille en fonction du temps (figure IV.18). Ce diagramme représente l'écart des paramètres de maille aux valeurs de l'état haut spin. Initialement, cet écart est nul démontrant ainsi que le système se trouve piégé dans l'état haut spin. Après quelques minutes, les paramètres de mailles commencent à évoluer et s'écartent des valeurs haut spin de référence. Une fois stabilisés, les écarts enregistrés correspondent aux valeurs attendues pour ce complexe dans l'état bas spin. Le système a alors complètement relaxé dans l'état bas spin.

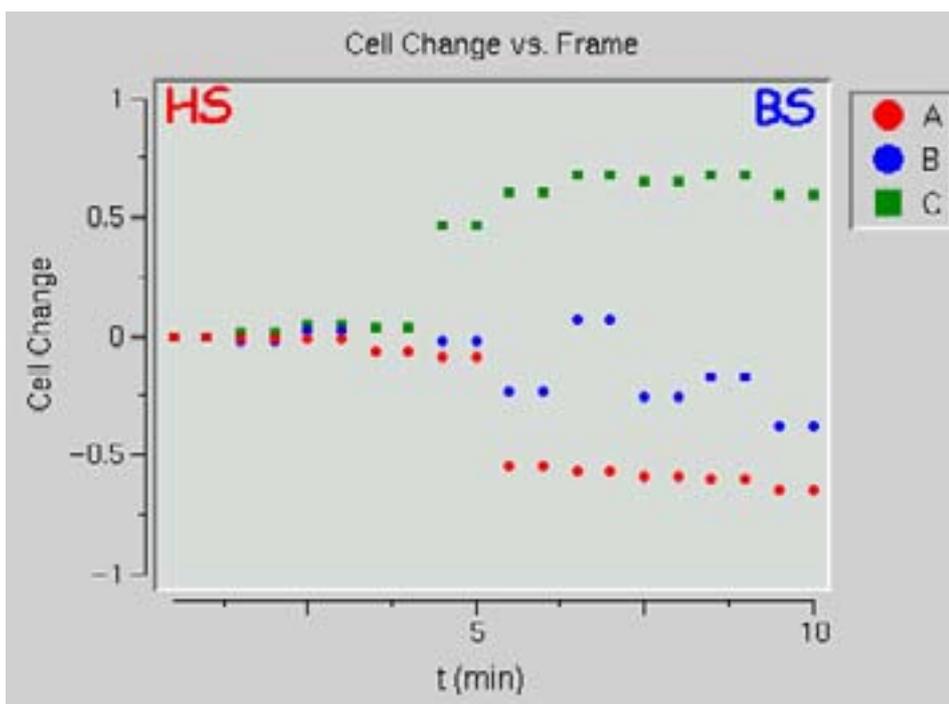


figure IV.18. Écart des valeurs des paramètres de maille de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ aux valeurs attendue pour un état haut spin en fonction du temps après un refroidissement par trempe à 80 K.

L'allure de courbes obtenues suggère que le paramètre c évolue le premier lors de la transition de spin. Rappelons que ce paramètre correspond à la direction des axes 2 dans la structure cristalline (cf. partie III, figure III.14) et apparaît le plus affecté par la modification d'état de spin du système.

Cette expérience permet d'identifier la température de 80 K comme la température limite au-delà de laquelle il n'est plus possible d'observer un effet de trempe. Par analogie à celle de l'effet LIESST, l'acronyme de T(TIESST) pour Thermal Induced Excited Spin State Trapping a été proposé pour définir cette température^[28]. Il est intéressant de noter que cette température $T(\text{TIESST}) = 80 \text{ K}$, correspond à la température limite de conservation de l'état haut spin photo-induit $T(\text{LIESST}) = 78 \text{ K}$.

La possibilité d'obtenir un effet de trempe sur les complexes à transition de spin a précédemment fait l'objet de plusieurs études. Il nous est maintenant possible en reprenant ces travaux de vérifier jusqu'à quelle température ce phénomène restait observable durablement lorsqu'il existait à basse température. Ainsi, il est possible de définir ou d'approcher la température limite au-delà de laquelle le phénomène n'est plus observé ($T(\text{TIESST})$) et de le comparer avec les valeurs connues de $T(\text{LIESST})$.

Dans la plupart des cas, la température T(TIESST) a été trouvée similaire à la température T(LIESST). Cela est par exemple le cas pour le complexe $[\text{Fe}(\text{Hpt})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui présente un T(LIESST) et un T(TIESST) autour de 60 K^[29] et pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$, qui présente un T(LIESST) et un T(TIESST) supérieur à 100 K^[28, 30]. En revanche, dans certains cas, ces deux valeurs sont très différentes, le complexe $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2$, par exemple, présente un T(LIESST) à 67 K et un effet de trempe subsistant au-delà de 150 K^[31]. Dans ce dernier cas la présence ou non d'une molécule d'eau pourrait expliquer la différence. Une différence est également observée pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, qui présente un T(LIESST) de l'ordre de 95 K et un T(TIESST) de 115 K^[28, 32]. Enfin, certains composés présentent des effets de trempe jusqu'à des températures élevées, mais ne présentent pas d'effet LIESST connu. Cela est le cas, par exemple des complexes $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[33] et $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ ^[34] qui présentent tous deux un effet de trempe persistant jusqu'à une température d'environ 100K.

IV.3.2 - Autres complexes étudiés

De façon à confirmer ou infirmer le résultat précédent, nous avons tenté de réaliser l'expérience de refroidissement par effet de trempe sur plusieurs autres complexes et en particulier sur les complexes $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ ne présente pas d'effet de trempe à 30 K. Ce comportement peut être bien compris en considérant sa température limite T(LIESST) très faible, $T(\text{LIESST}) = 31 \text{ K}$ ^[23]. En revanche, il est étonnant de ne pas obtenir d'effet de trempe avec le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ qui présente un effet LIESST jusqu'à la température $T(\text{LIESST}) = 62 \text{ K}$ ^[23].

Le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$, ne présente pas d'effet LIESST, mais peut être piégé dans l'état haut spin métastable par effet de trempe. Ce comportement est probablement dû au fait que la transition de spin pour ce composé est accompagnée d'une transition structurale du système monoclinique $P2_1/c$ vers le système orthorhombique $Pccn$ ^[20]. Ainsi, l'effet de trempe agit sur la structure et maintient le système dans la symétrie monoclinique ce qui piège également le complexe dans son état haut spin. Le tableau IV.5 regroupe les valeurs des paramètres de maille ainsi que les données cristallographiques du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-}$

PEA)₂(NCS)₂] liées à la résolution de sa structure à 30 K refroidie à 3 K.min⁻¹ et trempée, les valeurs à température ambiante y sont rappelées pour comparaison. Le maintien du système dans la symétrie monoclinique y est, par exemple, aisément repérable.

Ce tableau fournit également les valeurs des paramètres caractéristiques de la transition de spin dans ces matériaux. Ces paramètres permettent de vérifier si, en plus de la symétrie du système, l'état de spin a également été piégé.

Formule	FeC ₄₂ H ₂₈ N ₆ S ₂		
Conditions expérimentales	30 K	30 K trempé	293K ^[35]
Système	Orthorhombique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	Pccn	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	14,293(2)	15,691(1)	15,637(1)
b (Å)	14,304(2)	14,187(1)	14,566(8)
c (Å)	17,509(2)	16,627(1)	16,821(1)
β (°)	90,00	93,19(1)	92,95(4)
V (Å ³)	3580(2)	3695(1)	3826(4)
Diffractomètre	Smart-CCD	Smart-CCD	Nonius CAD-4
Type de scan	ω	ω	ω / 2θ
μ mm ⁻¹ (Radiation)	0,58 (Mo K _α)	0,56 (Mo K _α)	0,54 (Mo K _α)
Domaine angulaire θ (°)	2,73 – 23,26	2,60 – 27,47	2 - 23
h min / max	-15 / 15	-19 / 19	-17 / 17
k min / max	-13 / 13	-17 / 17	-1 / 17
l min / max	-16 / 19	-19 / 21	-1 / 17
Réfl. collectées	14392	21573	5446
Réfl. indépendantes (R _{int})	2573 (0,065)	8006 (0,053)	4329 (0,018)
Réfl. Observées. (Seuil : I / σ(I))	2297 (2)	5784 (2)	2318 (2)
Nb de paramètres	287*	572*	460
R _{obs}	0,032	0,047	0,054
wR2	0,077	0,115	-
S	1,058	1,025	1,100
Δρ min / max (e ⁻ /Å ³)	-0,27 / 0,45	-0,61 / 0,71	-
<d _{Fe-N} > (Å)	1,964(4)	2,104(4)	2,153(4)
V _P (Å ³)	10,0(2)	12,1(2)	13,0(2)
Σ (°)	58(2)	73(2)	85(2)
θ _{NCS} (°)	43,1(1)	37,9(1)	35,0(1)
Σθ (°)	164(3)	201(3)	230(3)

tableau IV.5. Données cristallographiques et paramètres structuraux caractéristiques de la transition de spin pour [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂]. (*) Les positions des atomes d'hydrogènes ont été affinées.

Le résultat de cette dernière analyse révèle, en fait, que le système n'est piégé que partiellement dans l'état haut spin. En effet, les valeurs de $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$ et en particulier V_P et Σ connues pour dépendre du taux de conversion d'état de spin, n'atteignent pas les valeurs attendues pour un état 100 % haut spin. Cette observation montre qu'une partie du système a subi la transition vers l'état bas spin alors que la structure cristalline du composé est figée dans la symétrie correspondant à l'état haut spin. Un comportement similaire a déjà été observé sur le complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ lorsque que l'on fige sa structure haut spin par effet de trempe^[36]. Le fait que l'état obtenu ne soit pas complètement haut spin ne nous permet pas de raisonner sur le caractère plus ou moins coopératif du système pris dans ces conditions, ni même sur la variation de volume entre l'état haut spin métastable et l'état bas spin.

IV.3.3 - Conclusions

La résolution de la structure haut spin métastable obtenue par effet de trempe sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ à 30 K nous permet de souligner certains points tout en confirmant les remarques effectuées lors de l'étude de l'état haut spin photo induit de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

- Les paramètres structuraux intramoléculaires $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$, Σ , V_P , θ_{NCS} et $\Sigma\theta$ sont des outils adéquats pour caractériser l'état haut spin métastable ainsi obtenu.
- Le volume de l'octaèdre V_P est une caractéristique de l'état de spin uniquement et ne dépend pas de la température.
- La structure de l'état haut spin métastable diffère de celle obtenue à température ambiante en ce qui concerne les interactions intermoléculaires et la distorsion de l'octaèdre mesurée par le paramètre $\Sigma\theta$. Comme pour l'état haut spin photo-induit du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, ces différences suggèrent un caractère plus coopératif pour l'état métastable.

- La différence de volume ΔV entre l'état haut spin à 30 K obtenu par effet de trempe et l'état bas spin est importante et représente $\sim 4.6\%$ de la maille à température ambiante. Par ailleurs, cette valeur est du même ordre de grandeur que la variation de volume entraînée par la transition de spin induite par l'irradiation lumineuse $\Delta V_{SC}(L)$.
- La température à laquelle l'effet de trempe disparaît pour ce composé, notée $T(TIESST)$ correspond à la valeur de sa température limite $T(LIESST)$.
- Cette dernière observation semble d'ailleurs correspondre à une tendance générale suggérant que la température limite au-delà de laquelle la relaxation d'un état haut spin métastable se trouve dans le domaine thermiquement activé est la même quelle que soit la technique utilisée pour atteindre cet état.

Les similitudes obtenues entre les propriétés structurales des état haut spin métastables obtenus par irradiation lumineuse ou par effet de trempe montrent l'intérêt toujours croissant d'obtenir les structures cristallines de ces complexes dans de tels états. En particulier il serait intéressant d'obtenir pour le même complexe la structure de l'état haut spin photo-induit ainsi que celle obtenue par effet de trempe.

IV.4 - Références

- [1] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering et A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1-4.
- [2] P. Gütlich et A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 97, 1-22.
- [3] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, n° 6, 543-548.
- [4] O. Kahn et C. Jay Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44-48.
- [5] P. Gütlich, *Struct. Bond.*, **1981**, 44, 83.
- [6] E. König et K. Madeja, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1966**, 61-62.
- [7] J. R. Ferraro et J. H. Takemoto, *J. Appl. Spectrosc.*, **1974**, 28, 66; D. M. Adams, G. J. Long et A. D. Williams, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, n° 3, 1049-1053; D. C. Fischer et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 4825; J. Pebler, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, n° 26, 4125-4128; S. Usha, R. Srinivasan et C. N. R. Rao, *Chem. Phys.*, **1985**, 100, n° 3, 447-455; C. Roux, J. Zarembowitch, J.-P. Itié, A. Polian et M. Verdagner, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, n° 3, 574-580; J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itié, A. Polian et M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 234, 247-254.
- [8] R. Herber et L. M. Casson, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 847-852; S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser et H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2174-2178.
- [9] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real et O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115-120; L. Capes, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Adressage optique des matériaux à transition de spin du Fe(II)", **2000**.
- [10] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau et O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4432-4441.
- [11] M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta et D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, n° 2, 194-195.
- [12] B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, n° 6, 1152-1158.
- [13] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305-5312.

- [14] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard et D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, In the press; P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard et D. Chasseau, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, n° 8, 2546-2551.
- [15] J.-J. Lee, H.-s. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.-C. Wang, C.-H. Huang et Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5742-5747.
- [16] A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek et H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 471-491.
- [17] J.-A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4972-4979; F. Suez-Panama, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Contribution de la diffraction des rayons X à l'étude des transition de spin dans les complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$, effets de température." **1991**.
- [18] T. Granier, B. Gallois, F. Suez-Panama, J. Gaultier, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1992**, XIII, n° 1, 293-311.
- [19] J. Kusz, H. Spiering et P. Gülich, *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33, 201-205; J. Kusz, H. Spiering et P. Gülich, *J. Appl. Cryst.*, **2001**, 34, 229-238.
- [20] P. Guionneau, J.-F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. A. K. Howard et O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 985-994.
- [21] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier et D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. ser. IIC*, **2001**, 4, 161-171.
- [22] V. A. Money, I. Radosavljevic Evans, M. A. Halcrow, A. E. Goeta et J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **2003**, 158-159.
- [23] L. Capes, J.-F. Létard et O. Kahn, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, n° 12, 2246-2255.
- [24] G. Chastanet, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Photomagnétisme de matériaux à transition de spin", **2002**.
- [25] H. Daubric, J. Kliavia, P. Guionneau, D. Chasseau, J.-F. Létard et O. Kahn, *J. Phys. : Condens. Matter*, **2000**, 12, n° 25, 5481-5494.
- [26] J.-F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. Le Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade et O. Kahn, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 8, 745-746.
- [27] T.-Y. Teng et K. Moffat, *J. Appl. Cryst.*, **1998**, 31, n° 2, 252-257.

- [28] S. Marcen, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, "Photomagnétisme de complexes du fer(II) à ligands polydentes. Enrichissement d'une base de données", **2003**.
- [29] O. Roubeau, M. De Vos, A. F. Stassen, R. Burriel, J. G. Haasnoot et J. Reedijk, *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**, 64, n° 6, 1003-1013.
- [30] T. Buchen, P. Gütlich et H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, n° 20, 4573-4576; H. A. Goodwin et K. H. Sugiyarto, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 139, n° 5, 470-474.
- [31] G. Ritter, E. König, W. Irlner et H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, n° 2, 224-228.
- [32] T. Buchen, P. Gütlich, K. H. Sugiyarto et H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, n° 9, 1134-1138.
- [33] A. F. Stassen, O. Roubeau, I. Ferrero Gramage, J. Linarès, F. Varret, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. G. Haasnoot et J. Reedijk, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1699-1707.
- [34] Z. Yu, K. Liu, J.-Q. Tao, Z. J. Zhong, X. Z. You et G. G. Siu, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, n° 26, 4029-4031.
- [35] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau et O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10861-10862.
- [36] J. Jung, F. Bruchhuser, R. Feile, H. Spiering et P. Gütlich, *Z. Phys. B*, **1996**, 100, 517-522.

Conclusion Générale

Ce travail avait pour objectif principal d'identifier les liens reliant les caractéristiques de transition de spin (températures caractéristiques, coopérativité...) et les propriétés structurales des complexes qui présentent ce phénomène. Il s'agissait de préciser ou d'infirmer certaines hypothèses, d'identifier les paramètres structuraux qui influencent directement les propriétés de conversion de spin, de confirmer les notions issues de mesures magnétiques, comme par exemple $T(\text{LIESST})$ et T_0 et enfin d'obtenir, pour la première fois, des informations structurales sur des complexes dans des états haut spin métastables.

Pour cela, il fut nécessaire d'adapter les environnements expérimentaux qui correspondent aux diverses conditions pouvant entraîner une conversion de spin : variation de température, irradiation lumineuse ou haute pression.

Afin d'atteindre ces objectifs, nous avons sélectionné un ensemble de complexes appartenant à la même famille de façon à limiter le nombre de paramètres susceptibles d'influencer les propriétés magnétiques. Cette stratégie nous a permis de souligner uniquement les différences structurales en s'affranchissant des effets de composition. La famille sélectionnée était la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ étendue parfois aux complexes de formulation $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$.

Ce travail a permis notamment de mettre en évidence, pour la première fois, des relations directes entre les propriétés structurales et les caractéristiques de transition de spin. Ainsi, nous avons montré que :

- La distorsion trigonale entraînée par la transition de spin, identifiée par l'angle θ , est un paramètre plus pertinent pour la description du système que les distances métal-ligand.
- La température de transition de spin thermique $T_{1/2}$ dépend linéairement de la distorsion de l'octaèdre Fe-N₆, exprimée par $\Delta\Sigma\theta$. Plus l'octaèdre se déforme lors de la transition BS \rightarrow HS plus $T_{1/2}$ est basse.
- La distorsion de l'octaèdre, exprimée par $\Sigma\theta$, influence considérablement la coopérativité du système. Plus l'octaèdre est déformé dans l'état haut spin, plus le système est coopératif et donc plus la transition de spin est abrupte.

- La coopérativité du système lors de la conversion de spin peut être gouvernée par des interactions intermoléculaires faibles. En particulier, dans le cas des complexes $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, plus l'interaction intermoléculaire S...H(C) est forte, plus la coopérativité est élevée.
- De la même façon que $T_{1/2}$, la température limite de photoinscription $T(\text{LIESST})$ est directement corrélée à la distorsion de l'octaèdre Fe-N₆ ($\Delta\Sigma\theta$). Ainsi, plus l'octaèdre est déformé dans l'état haut spin et plus il se régularise lors de la transition HS \rightarrow BS, plus $T(\text{LIESST})$ est élevé.

Cette dernière remarque nous a permis d'introduire la notion de $T(\text{LIESST})^{\text{lim}}$. Pour chaque famille de composés, une valeur maximum $T(\text{LIESST})^{\text{lim}}$, semble exister. Cette limite correspond à la condition $T(\text{LIESST}) = T_{1/2}$ et dépend de la flexibilité et de la distorsion de l'octaèdre de coordination du métal. Pour la famille étudiée dans ce travail, on montre ainsi que la température limite au-delà de laquelle aucun effet LIESST ne pourra être observé correspond à $T(\text{LIESST})^{\text{lim}} = 125 \text{ K}$. La mise en évidence de cette limite éclaire la signification de T_0 , issu de la relation $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$, puisqu'alors on a la relation $T_0 = 1,3T(\text{LIESST})^{\text{lim}}$. Cette relation entre $T(\text{LIESST})^{\text{lim}}$ et T_0 démontre également que T_0 est directement corrélable aux propriétés structurales.

Par la suite, nous avons pu obtenir et analyser les propriétés structurales de certains de ces complexes dans des états haut spin métastables obtenus par irradiation lumineuse et par effet de temps. Nous pouvons alors faire les remarques suivantes :

- Les paramètres structuraux tels que la distorsion globale (Σ) et le volume de l'octaèdre de coordination (V_P) dépendent uniquement de l'état de spin et sont peu influencés par la façon dont cet état est obtenu. Leurs valeurs sont donc uniquement des signatures de l'état de spin dans lequel se trouve le complexe étudié.

- En revanche, la distorsion trigonale de l'octaèdre ($\Sigma\theta$) et les interactions intermoléculaires dépendent des conditions expérimentales. Ces deux paramètres étant reliés à la coopérativité, un système est plus coopératif dans un état haut spin métastable à basse température (photo-induit ou trempé) que dans un état haut spin à température ambiante.
- Par ailleurs, la mesure de la variation de volume de la maille cristalline lors du passage de l'état bas spin vers l'état haut spin photo-induit ($\Delta V_{SC}(L)$) semble montrer que l'amplitude de la contraction de la maille entre l'état HS et BS dépend de la perturbation extérieure qui génère la transition de spin. Ceci reste à confirmer par des études supplémentaires.
- La notion et la valeur de la température limite $T(\text{LIESST})$ caractéristique des états haut spin photoexcités sont confirmées par l'apparition d'une température similaire $T(\text{TIESST})$ sur les états haut spin métastables obtenus par effet de trempe. Ces deux températures semblent obéir à la relation : $T(\text{TIESST}) \approx T(\text{LIESST})$. Cette relation reste à confirmer par l'étude comparée des cinétiques de relaxation $\text{HS}^* \rightarrow \text{BS}$, en mode photo-induit et trempé par exemple.

En perspective, les résultats énoncés pour les complexes $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ devront être étendus à un plus large échantillon de complexes à transition de spin. A cet égard, les ligands à denticité élevée sont souvent plus rigides et conduisent à des distorsions plus importantes. Il serait alors intéressant de déterminer la valeur de $T(\text{LIESST})^{\text{lim}}$ d'une famille possédant de tels ligands par une démarche analogue à celle conduite dans ce travail.

Par ailleurs, il sera souhaitable d'augmenter le nombre de données structurales concernant des complexes pris dans des états métastables.

Enfin, après avoir adapté la technique de diffraction des rayons X sous pression à un diffractomètre muni d'un détecteur bidimensionnel, nous avons montré qu'il était désormais possible d'obtenir les structures cristallines de matériaux moléculaires sous pression de bonne qualité dans des conditions expérimentales plus accessibles. L'un des challenges les plus enthousiasmant dans le domaine de la transition de spin serait la détermination des propriétés structurales sous la double contrainte pression et irradiation lumineuse.

Annexes

Annexe 1 : Liste des publications issues de ce travail.....	225
Annexe 2 : Coordonnées atomiques.....	226
Annexe 3 : Dépôt de la couche témoin de pression et mise en place du cristal dans la cellule haute pression.....	241
Annexe 4 : Utilisation des programmes JAVA.....	245
Annexe 5 : Diagrammes de poudre	253
Annexe 6 : Lexique chimique	258

Annexe 1 :

Liste des publications issues de ce travail

- **M. Marchivie**, P. Guionneau, J.A.K. Howard, G. Chastanet, J-F. Létard, A.E. Goeta, D. Chasseau, « *Structural characterization of a photo-induced molecular switch* », J. Am. Chem. Soc., **2002**, vol. 124, n° 2, 194-195.
- P. Guionneau, **M. Marchivie**, G. Bravic, J-F. Létard, D. Chasseau, « *Co(II) molecular complexes as a reference for the structural transition in analogue Fe(II) spin crossover complexes.* », J. Mater. Chem., **2002**, vol. 12, 2546-2551.
- **M. Marchivie**, P. Guionneau, J-F. Létard, and D. Chasseau, « *Towards direct correlations between spin crossover and structural properties in iron II complexes.* », Acta. Cryst. B, **2003**, vol. 59, 479-486.
- J-F Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcén, **M. Marchivie**, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gütllich, « *Spin crossover properties of the [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] complex – phases I and II.* », Monatsh. Chem., **2003**, vol. 134, 165-182.
- P. Guionneau, **M. Marchivie**, G. Bravic, J-F. Létard, D. Chasseau, « *Structural aspects of the spin crossover. Example of the [Fe^{II}L_n(NCS)₂] complexes.* », Top. Curr. Chem., **2004**, sous presse.
- **M. Marchivie**, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau and J. A. K. Howard, « *Thermal trapped iron(II) high spin state investigated by X-ray diffraction.* », J. Phys. Chem. Solids, **2003**, sous presse.

Annexe 2 :

Coordonnées atomiques.

Les noms et numéros des atomes sont suivis des coordonnées atomiques, exprimées en fraction de paramètre de maille (x/a, y/b, z/c), de leur taux d'occupation du site, puis du paramètre d'agitation thermique équivalent U_{eq} , avec $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j (U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j)$, avec a_i^* les paramètres de maille réciproques, a_i les paramètres de maille directs, et U_{ij} les valeurs du tenseur d'agitation thermique anisotrope.

1- Le complexe [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-II à 293 K.

	x	y	z	Occ.	U_{eq}
Fe1	0.25924(3)	0.19783(4)	0.32624(3)	1,00	0.0664(2)
S1A	0.04611(8)	0.15622(10)	0.42159(7)	1,00	0.0918(4)
S1B	0.45240(8)	0.38646(10)	0.57041(7)	1,00	0.1002(4)
N1A	0.3108(2)	0.0440(2)	0.32208(19)	1,00	0.083(1)
N1B	0.21054(19)	0.3586(2)	0.29337(17)	1,00	0.0666(7)
N2A	0.34728(19)	0.2249(2)	0.26505(17)	1,00	0.0665(7)
N2B	0.16745(19)	0.1896(2)	0.18785(17)	1,00	0.0668(8)
N3A	0.1732(3)	0.1413(3)	0.3679(2)	1,00	0.0976(11)
N3B	0.3483(2)	0.2488(3)	0.44490(19)	1,00	0.0823(9)
C10A	0.3668(2)	0.5154(3)	0.1546(2)	1,00	0.0723(10)
C10B	0.1105(2)	-0.0781(3)	0.0253(2)	1,00	0.0706(10)
C11A	0.3846(2)	0.5085(3)	0.2411(2)	1,00	0.0741(10)
C11B	0.1050(3)	-0.0813(3)	0.1031(2)	1,00	0.0794(11)
C12A	0.3799(2)	0.4125(3)	0.2776(2)	1,00	0.0706(9)
C12B	0.1244(3)	0.0061(3)	0.1562(2)	1,00	0.0775(10)
C13A	0.3754(3)	0.6187(4)	0.1173(3)	1,00	0.0920(13)
C13B	0.0936(3)	-0.1728(3)	-0.0308(2)	1,00	0.0741(10)
C14A	0.4255(4)	0.6268(5)	0.0740(3)	1,00	0.134(2)
C14B	0.0596(3)	-0.1642(4)	-0.1190(2)	1,00	0.0831(11)
C15A	0.4345(5)	0.7324(9)	0.0447(5)	1,00	0.186(5)
C15B	0.0474(3)	-0.2530(4)	-0.1700(3)	1,00	0.0936(13)
C16A	0.3913(9)	0.8188(7)	0.0527(7)	1,00	0.200(6)
C16B	0.0679(3)	-0.3525(4)	-0.1344(3)	1,00	0.1029(15)
C17A	0.3506(8)	0.8047(6)	0.0943(6)	1,00	0.197(5)
C17B	0.0992(4)	-0.3634(4)	-0.0487(3)	1,00	0.1133(17)
C18A	0.3390(5)	0.7106(5)	0.1285(4)	1,00	0.141(2)
C18B	0.1131(3)	-0.2750(3)	0.0033(3)	1,00	0.0962(13)
C19A	0.1201(3)	0.1479(3)	0.3906(2)	1,00	0.0736(10)
C19B	0.3918(3)	0.3055(3)	0.4982(2)	1,00	0.0728(10)
C1A	0.2944(4)	-0.0475(4)	0.3528(3)	1,00	0.1137(17)
C1B	0.2313(3)	0.4428(3)	0.3460(2)	1,00	0.0768(10)
C2A	0.3334(6)	-0.1421(5)	0.3488(4)	1,00	0.154(3)
C2B	0.2048(3)	0.5427(3)	0.3178(3)	1,00	0.0880(12)
C3A	0.3899(7)	-0.1436(5)	0.3129(6)	1,00	0.166(3)
C3B	0.1556(3)	0.5601(3)	0.2332(3)	1,00	0.0979(13)

C4A	0.4067(4)	-0.0518(4)	0.2803(4)	1,00	0.133(2)
C4B	0.1332(3)	0.4740(3)	0.1773(3)	1,00	0.0868(12)
C5A	0.3655(3)	0.0401(3)	0.2858(3)	1,00	0.0892(12)
C5B	0.1613(2)	0.3752(3)	0.2096(2)	1,00	0.0682(9)
C6A	0.3800(3)	0.1402(3)	0.2526(2)	1,00	0.0822(11)
C6B	0.1396(2)	0.2805(3)	0.1557(2)	1,00	0.0718(10)
C7A	0.3573(2)	0.3221(3)	0.2281(2)	1,00	0.0643(9)
C7B	0.1483(2)	0.1009(3)	0.1324(2)	1,00	0.0649(9)
C8A	0.3384(3)	0.3274(3)	0.1418(2)	1,00	0.0752(10)
C8B	0.1534(3)	0.1057(3)	0.0551(2)	1,00	0.0748(10)
C9A	0.3440(3)	0.4227(3)	0.1063(2)	1,00	0.0830(11)
C9B	0.1351(3)	0.0177(3)	0.0036(2)	1,00	0.0788(10)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H11A	0.39990	0.56930	0.27470	1,00	0.0890
H11B	0.08790	-0.14370	0.11950	1,00	0.0950
H12A	0.39200	0.40900	0.33530	1,00	0.0850
H12B	0.12140	0.00130	0.20830	1,00	0.0930
H14A	0.45190	0.56790	0.06410	1,00	0.1610
H14B	0.04480	-0.09770	-0.14440	1,00	0.1000
H15A	0.47120	0.74150	0.01960	1,00	0.2230
H15B	0.02500	-0.24530	-0.22910	1,00	0.1120
H16A	0.39260	0.88400	0.02830	1,00	0.2400
H16B	0.06030	-0.41170	-0.16890	1,00	0.1240
H17A	0.32460	0.86430	0.10380	1,00	0.2360
H17B	0.11150	-0.43070	-0.02440	1,00	0.1360
H18A	0.30670	0.70930	0.15910	1,00	0.1700
H18B	0.13600	-0.28400	0.06230	1,00	0.1150
H1A	0.25650	-0.04730	0.37710	1,00	0.1360
H1B	0.26510	0.43230	0.40390	1,00	0.0920
H2A	0.32150	-0.20430	0.37020	1,00	0.1840
H2B	0.22030	0.59900	0.35620	1,00	0.1060
H3A	0.41660	-0.20660	0.31080	1,00	0.1990
H3B	0.13740	0.62830	0.21310	1,00	0.1170
H4A	0.44420	-0.05120	0.25560	1,00	0.1600
H4B	0.09960	0.48350	0.11920	1,00	0.1040
H6A	0.41290	0.14230	0.22260	1,00	0.0990
H6B	0.10510	0.28660	0.09750	1,00	0.0860
H8A	0.32200	0.26660	0.10820	1,00	0.0900
H8B	0.16920	0.16860	0.03800	1,00	0.0900
H9A	0.33230	0.42540	0.04870	1,00	0.1000
H9B	0.13940	0.02240	-0.04790	1,00	0.0950

2- Le complexe [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-II à 120 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.24444(2)	0.20961(3)	-0.81321(2)	1,00	0.0221(1)
S1	0.05225(4)	0.36215(6)	-1.07792(4)	1,00	0.0324(2)
S2	0.45412(4)	0.16748(5)	-0.91723(4)	1,00	0.0284(2)
N1	0.32816(14)	0.17360(18)	-0.85655(13)	1,00	0.0275(5)
N2	0.20046(14)	0.06176(16)	-0.82267(12)	1,00	0.0275(5)
N3	0.15976(13)	0.23384(16)	-0.76739(12)	1,00	0.0241(5)

N4	0.15997(13)	0.24358(17)	-0.93121(13)	1,00	0.0260(5)
N5	0.28573(13)	0.36013(16)	-0.79433(12)	1,00	0.0225(4)
N6	0.33009(13)	0.19720(16)	-0.69091(12)	1,00	0.0233(4)
C1A	0.2234(2)	-0.0256(2)	-0.85443(17)	1,00	0.0347(7)
C1B	0.26385(17)	0.4428(2)	-0.85156(16)	1,00	0.0261(5)
C2A	0.1863(2)	-0.1264(2)	-0.8585(2)	1,00	0.0481(9)
C2B	0.29182(17)	0.5470(2)	-0.82706(17)	1,00	0.0290(6)
C3A	0.1225(2)	-0.1376(3)	-0.8320(2)	1,00	0.0526(9)
C3B	0.34594(18)	0.5696(2)	-0.74131(17)	1,00	0.0316(6)
C4A	0.0980(2)	-0.0485(3)	-0.7995(2)	1,00	0.0456(8)
C4B	0.37169(17)	0.4854(2)	-0.68158(17)	1,00	0.0285(6)
C5	0.11448(16)	0.2902(2)	-0.99325(16)	1,00	0.0247(5)
C5A	0.13821(18)	0.0494(2)	-0.79536(16)	1,00	0.0318(6)
C5B	0.34092(16)	0.38276(19)	-0.70985(15)	1,00	0.0242(5)
C6A	0.11894(18)	0.1488(2)	-0.76226(17)	1,00	0.0308(6)
C6B	0.36412(16)	0.2878(2)	-0.65445(16)	1,00	0.0241(5)
C7A	0.14773(16)	0.3334(2)	-0.73111(15)	1,00	0.0246(5)
C7B	0.34997(16)	0.10246(19)	-0.63605(14)	1,00	0.0234(5)
C8A	0.16681(17)	0.3386(2)	-0.64300(16)	1,00	0.0287(6)
C8B	0.34169(17)	0.1047(2)	-0.55901(16)	1,00	0.0268(6)
C9A	0.15962(17)	0.4374(2)	-0.60726(18)	1,00	0.0306(6)
C9B	0.36086(17)	0.0131(2)	-0.50679(16)	1,00	0.0272(6)
C10A	0.13462(16)	0.5309(2)	-0.65838(16)	1,00	0.0279(6)
C10B	0.38824(16)	-0.0821(2)	-0.53036(15)	1,00	0.0244(5)
C11A	0.11603(16)	0.5232(2)	-0.74641(16)	1,00	0.0290(6)
C11B	0.39763(17)	-0.0821(2)	-0.60785(16)	1,00	0.0276(6)
C12A	0.12160(16)	0.4252(2)	-0.78345(16)	1,00	0.0269(6)
C12B	0.37792(16)	0.0089(2)	-0.66064(16)	1,00	0.0252(5)
C13A	0.12593(17)	0.6366(2)	-0.62120(17)	1,00	0.0320(6)
C13B	0.40498(16)	-0.1807(2)	-0.47505(16)	1,00	0.0251(5)
C14A	0.0786(2)	0.6451(3)	-0.5735(2)	1,00	0.0435(8)
C14B	0.43787(17)	-0.1733(2)	-0.38461(16)	1,00	0.0278(6)
C15A	0.0671(2)	0.7460(4)	-0.5429(2)	1,00	0.0580(11)
C15B	0.45013(18)	-0.2654(2)	-0.33364(19)	1,00	0.0308(6)
C16A	0.1044(3)	0.8369(3)	-0.5570(2)	1,00	0.0593(11)
C16B	0.42874(18)	-0.3658(2)	-0.37224(18)	1,00	0.0327(6)
C17A	0.1525(3)	0.8297(3)	-0.6022(2)	1,00	0.0589(10)
C17B	0.39686(19)	-0.3748(2)	-0.46165(18)	1,00	0.0331(6)
C18A	0.1625(2)	0.7304(2)	-0.6354(2)	1,00	0.0434(8)
C18B	0.38484(18)	-0.2833(2)	-0.51247(18)	1,00	0.0295(6)
C19A	0.38044(17)	0.1713(2)	-0.88183(15)	1,00	0.0245(5)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1A	0.2674(19)	-0.015(2)	-0.8727(17)	1,00	0.035(8)
H1B	0.2252(17)	0.426(2)	-0.9122(17)	1,00	0.026(7)
H2A	0.201(2)	-0.188(3)	-0.883(2)	1,00	0.070(11)
H2B	0.2728(17)	0.599(2)	-0.8710(16)	1,00	0.030(7)
H3A	0.095(2)	-0.206(3)	-0.837(2)	1,00	0.056(10)
H3B	0.3697(17)	0.638(2)	-0.7233(16)	1,00	0.028(7)

H4A	0.0571(18)	-0.048(2)	-0.7776(17)	1,00	0.035(8)
H4B	0.4123(16)	0.498(2)	-0.6224(16)	1,00	0.022(6)
H6A	0.0812(18)	0.147(2)	-0.7355(17)	1,00	0.033(7)
H6B	0.4017(15)	0.2953(18)	-0.5985(15)	1,00	0.010(6)
H8A	0.1865(18)	0.265(2)	-0.6055(18)	1,00	0.040(8)
H8B	0.3177(17)	0.165(2)	-0.5443(16)	1,00	0.029(7)
H9A	0.1714(17)	0.438(2)	-0.5477(18)	1,00	0.034(7)
H9B	0.3491(15)	0.0191(19)	-0.4552(15)	1,00	0.020(6)
H11A	0.0942(17)	0.592(2)	-0.7879(16)	1,00	0.033(7)
H11B	0.4198(18)	-0.142(2)	-0.6233(17)	1,00	0.037(8)
H12A	0.1087(16)	0.422(2)	-0.8447(17)	1,00	0.026(7)
H12B	0.3851(15)	0.0099(19)	-0.7097(16)	1,00	0.018(6)
H14A	0.052(2)	0.589(3)	-0.563(2)	1,00	0.053(10)
H14B	0.4536(15)	-0.105(2)	-0.3585(15)	1,00	0.019(6)
H15A	0.042(2)	0.761(3)	-0.510(2)	1,00	0.073(12)
H15B	0.4696(17)	-0.258(2)	-0.2776(19)	1,00	0.031(8)
H16A	0.104(2)	0.911(3)	-0.534(2)	1,00	0.073(11)
H16B	0.4404(19)	-0.426(3)	-0.3399(18)	1,00	0.041(8)
H17A	0.180(2)	0.907(3)	-0.608(2)	1,00	0.072(11)
H17B	0.390(2)	-0.440(3)	-0.4852(19)	1,00	0.049(9)
H18A	0.193(2)	0.731(2)	-0.671(2)	1,00	0.046(9)
H18B	0.3638(18)	-0.293(2)	-0.5706(19)	1,00	0.036(8)

3- Le complexe [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]-I trempé à 30 K.

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.75000	0.25000	0.07928(4)	0,50	0.0091(2)
S1	0.91762(7)	0.44383(6)	-0.10451(5)	1,00	0.0152(2)
N1	0.7474(2)	0.15320(16)	0.17754(15)	1,00	0.0116(5)
N2	0.9125(2)	0.20459(17)	0.09572(15)	1,00	0.0113(6)
N3	0.8017(2)	0.34100(18)	-0.00130(16)	1,00	0.0137(6)
C1	0.8498(3)	0.3831(2)	-0.04483(19)	1,00	0.0115(7)
C4	0.2879(3)	0.1332(2)	0.3293(2)	1,00	0.0138(7)
C5	0.6594(3)	0.1366(2)	0.22414(19)	1,00	0.0108(7)
C6	0.6633(3)	0.1467(2)	0.30259(19)	1,00	0.0126(7)
C8	0.4796(3)	0.1153(2)	0.31066(19)	1,00	0.0127(7)
C9	0.5657(3)	0.1153(2)	0.18856(19)	1,00	0.0116(7)
C10	0.4768(3)	0.1052(2)	0.23188(19)	1,00	0.0110(7)
C11	0.5737(3)	0.1353(2)	0.34509(19)	1,00	0.0134(7)
C12	1.0957(3)	0.2040(2)	0.0742(2)	1,00	0.0160(7)
C13	0.1980(3)	0.1204(2)	0.3708(2)	1,00	0.0165(7)
C14	1.0268(3)	0.1238(2)	0.18011(19)	1,00	0.0141(7)
C15	0.8358(3)	0.1264(2)	0.2004(2)	1,00	0.0125(7)
C16	1.1111(3)	0.1504(2)	0.1380(2)	1,00	0.0145(7)
C17	0.9287(3)	0.1518(2)	0.15787(18)	1,00	0.0123(7)
C18	0.2963(3)	0.0436(2)	0.4677(2)	1,00	0.0146(7)
C19	0.3837(3)	0.1020(2)	0.35613(18)	1,00	0.0113(7)
C20	0.9954(3)	0.2290(2)	0.05527(19)	1,00	0.0121(7)
C21	0.2024(3)	0.0749(2)	0.4401(2)	1,00	0.0166(8)
C22	0.3863(3)	0.0571(2)	0.4261(2)	1,00	0.0141(7)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1	0.411(3)	0.085(2)	0.2082(17)	1,00	0.000(8)
H2	0.300(3)	0.012(2)	0.5158(19)	1,00	0.004(8)
H3	0.565(3)	0.107(2)	0.135(2)	1,00	0.007(9)
H4	0.574(3)	0.142(2)	0.399(2)	1,00	0.019(10)
H5	0.726(3)	0.165(2)	0.324(2)	1,00	0.010(9)
H6	0.843(3)	0.097(2)	0.246(2)	1,00	0.014(10)
H7	0.981(3)	0.266(2)	0.0113(19)	1,00	0.007(9)
H8	0.134(3)	0.140(2)	0.354(2)	1,00	0.015(10)
H9	1.182(3)	0.134(2)	0.150(2)	1,00	0.02(1)
H10	1.036(3)	0.084(2)	0.226(2)	1,00	0.018(10)
H11	0.454(3)	0.039(3)	0.446(2)	1,00	0.025(11)
H12	0.145(3)	0.064(2)	0.465(2)	1,00	0.013(10)
H13	0.286(3)	0.168(2)	0.279(2)	1,00	0.02(1)
H14	1.147(3)	0.224(3)	0.041(2)	1,00	0.025(11)

4- Le complexe [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂]-I à 293 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.79753(3)	0.70671(4)	0.04506(3)	1,00	0.0646(2)
S1	0.94367(8)	0.92865(9)	-0.10959(8)	1,00	0.0956(4)
S2	0.68440(7)	0.49313(9)	-0.15228(7)	1,00	0.0893(4)
S3	1.4008(5)	0.8497(5)	0.3079(5)	0,48	0.145(3)
S3'	1.3229(5)	0.8840(7)	0.4542(4)	0,52	0.1058(18)
S4	0.2447(11)	0.5984(12)	0.3668(10)	0,40	0.179(6)
S4'	0.3334(4)	0.5445(3)	0.4962(3)	0,60	0.122(2)
N1	0.67825(19)	0.7794(2)	0.06736(17)	1,00	0.0644(8)
N2	0.8292(2)	0.8062(2)	0.14479(16)	1,00	0.0622(8)
N3	0.8495(2)	0.7913(3)	-0.03854(18)	1,00	0.0859(11)
N4	0.7377(2)	0.6166(3)	-0.0352(2)	1,00	0.0837(11)
N5	0.92059(18)	0.6350(2)	0.06766(19)	1,00	0.0710(9)
N6	0.77942(19)	0.6156(2)	0.15272(16)	1,00	0.0584(8)
C1A	1.326(2)	0.863(2)	0.443(2)	0,48	0.21(2)
C1A'	1.4101(10)	0.8539(8)	0.3110(11)	0,52	0.033(4)
C1B	1.4173(13)	0.8885(18)	0.4637(13)	0,48	0.093(6)
C1B'	1.466(3)	0.863(3)	0.366(2)	0,52	0.127(13)
C1C	1.4661(15)	0.8876(14)	0.3948(14)	0,48	0.087(7)
C1C'	1.4425(14)	0.890(2)	0.4392(17)	0,52	0.099(13)
C2A	0.2947(15)	0.565(2)	0.4723(13)	0,40	0.121(10)
C2A'	0.2368(11)	0.5967(15)	0.3779(10)	0,60	0.066(4)
C2B	0.246(2)	0.531(2)	0.5154(17)	0,40	0.089(6)
C2B'	0.186(2)	0.5827(18)	0.414(2)	0,60	0.227(18)
C2C	0.190(2)	0.556(3)	0.458(3)	0,40	0.090(7)
C2C'	0.213(2)	0.559(3)	0.485(3)	0,60	0.26(4)
C1	0.8888(3)	0.8480(3)	-0.0682(2)	1,00	0.0656(10)
C2	0.7153(2)	0.5666(3)	-0.0836(2)	1,00	0.0651(10)
C11	0.6029(3)	0.7696(3)	0.0268(2)	1,00	0.0751(11)
C12	0.5275(3)	0.8089(3)	0.0494(3)	1,00	0.0906(14)
C13	0.5280(3)	0.8594(3)	0.1181(3)	1,00	0.0916(14)
C14	0.6047(3)	0.8715(3)	0.1612(2)	1,00	0.0820(12)
C15	0.6788(2)	0.8314(3)	0.1334(2)	1,00	0.0639(10)
C16	0.7635(3)	0.8437(3)	0.1734(2)	1,00	0.0674(10)
C17	0.9124(2)	0.8153(3)	0.1839(2)	1,00	0.0636(10)
C18	0.9258(3)	0.7940(3)	0.2633(2)	1,00	0.0836(13)

C19	1.0089(3)	0.7974(3)	0.2976(2)	1,00	0.0933(14)
C21	0.9913(3)	0.6422(4)	0.0250(3)	1,00	0.1024(16)
C22	1.0691(3)	0.6008(5)	0.0475(4)	1,00	0.123(2)
C23	1.0749(3)	0.5515(4)	0.1160(4)	1,00	0.1198(19)
C24	1.0032(3)	0.5426(3)	0.1599(3)	1,00	0.0975(15)
C25	0.9267(2)	0.5835(3)	0.1341(2)	1,00	0.0694(11)
C26	0.8489(2)	0.5757(3)	0.1783(2)	1,00	0.0656(10)
C27	0.7042(2)	0.6116(2)	0.1992(2)	1,00	0.0575(9)
C28	0.7085(2)	0.6240(3)	0.2811(2)	1,00	0.0752(12)
C29	0.6351(3)	0.6213(3)	0.3237(2)	1,00	0.0817(12)
C110	1.0779(3)	0.8235(3)	0.2544(2)	1,00	0.0742(11)
C111	1.0633(3)	0.8451(3)	0.1742(2)	1,00	0.0849(13)
C112	0.9809(3)	0.8405(3)	0.1393(2)	1,00	0.0809(12)
C113	1.1634(3)	0.8326(3)	0.2921(3)	1,00	0.0830(12)
C114	1.2324(3)	0.8425(3)	0.3230(3)	1,00	0.0869(13)
C115	1.3150(3)	0.8559(3)	0.3597(3)	1,00	0.0828(13)
C210	0.5544(2)	0.6090(3)	0.2857(2)	1,00	0.0685(10)
C211	0.5504(2)	0.5976(3)	0.2035(2)	1,00	0.0718(11)
C212	0.6241(2)	0.5998(3)	0.1607(2)	1,00	0.0672(11)
C213	0.4769(3)	0.6051(3)	0.3295(3)	1,00	0.0800(12)
C214	0.4116(3)	0.5972(3)	0.3642(3)	1,00	0.0858(13)
C215	0.3335(3)	0.5842(3)	0.4044(3)	1,00	0.1005(16)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1A	1.29430	0.89300	0.47090	0,48	0.2570
H1A'	1.40270	0.84340	0.27740	0,52	0.0400
H1B	1.44870	0.91360	0.51470	0,48	0.1120
H1B'	1.53470	0.87580	0.36290	0,52	0.1520
H1C	1.51980	0.88320	0.39230	0,48	0.1050
H1C'	1.46240	0.88340	0.48180	0,52	0.1180
H2A	0.34720	0.58950	0.51400	0,40	0.1450
H2A'	0.23690	0.62420	0.32740	0,60	0.0790
H2B	0.23330	0.49810	0.57010	0,40	0.1060
H2B'	0.11820	0.58520	0.41690	0,60	0.2720
H2C	0.13610	0.56550	0.46460	0,40	0.1080
H2C'	0.19070	0.54280	0.53290	0,60	0.3160
H11	0.60160	0.73410	-0.01940	1,00	0.0900
H12	0.47660	0.80140	0.01860	1,00	0.1090
H13	0.47710	0.88520	0.13550	1,00	0.1100
H14	0.60670	0.90580	0.20800	1,00	0.0980
H16	0.76910	0.87880	0.21960	1,00	0.0810
H18	0.87940	0.77740	0.29380	1,00	0.1000
H19	1.01780	0.78170	0.35100	1,00	0.1120
H21	0.98830	0.67640	-0.02180	1,00	0.1230
H22	1.11690	0.60670	0.01600	1,00	0.1470
H23	1.12690	0.52420	0.13270	1,00	0.1440
H24	1.00580	0.50910	0.20710	1,00	0.1170
H26	0.84920	0.54170	0.22520	1,00	0.0790
H28	0.76180	0.63420	0.30730	1,00	0.0900
H29	0.63920	0.62780	0.37890	1,00	0.0980
H111	1.10950	0.86280	0.14380	1,00	0.1020
H112	0.97190	0.85440	0.08550	1,00	0.0970
H211	0.49710	0.58840	0.17720	1,00	0.0860
H212	0.62030	0.59320	0.10550	1,00	0.0810

5- Le complexe [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂] à 120 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.25000	0.25000	0.05176(2)	0,50	0.0220(1)
S1	0.21207(3)	0.48267(3)	-0.13626(2)	1,00	0.0344(1)
S2	0.78656(13)	0.09641(14)	0.45460(11)	0,47	0.0402(5)
S2'	0.88703(19)	0.1104(2)	0.30528(15)	0,53	0.0408(4)
N1	0.21244(10)	0.33877(10)	-0.02737(8)	1,00	0.0294(3)
N2	0.12759(9)	0.18645(10)	0.05609(7)	1,00	0.0253(3)
N3	0.27574(9)	0.16129(9)	0.13526(7)	1,00	0.0237(2)
C0	0.21252(11)	0.39815(12)	-0.07255(9)	1,00	0.0268(3)
C1	0.05362(12)	0.19852(13)	0.00904(10)	1,00	0.0333(3)
C2	-0.03042(13)	0.15126(16)	0.01884(12)	1,00	0.0427(4)
C3	-0.03991(14)	0.08890(16)	0.07900(13)	1,00	0.0443(4)
C4	0.03633(13)	0.07452(14)	0.12761(12)	1,00	0.0378(4)
C5	0.11864(11)	0.12363(11)	0.11404(9)	1,00	0.0285(3)
C6	0.20477(12)	0.11293(11)	0.15864(9)	1,00	0.0285(3)
C7	0.36240(11)	0.15649(11)	0.17674(9)	1,00	0.0254(3)
C8	0.36562(12)	0.16767(13)	0.25591(9)	1,00	0.0320(3)
C9	0.45175(13)	0.16364(15)	0.29343(10)	1,00	0.0372(4)
C10	0.53490(12)	0.14998(12)	0.25261(10)	1,00	0.0325(3)
C11	0.53066(12)	0.14081(13)	0.17252(11)	1,00	0.0345(4)
C12	0.44492(12)	0.14310(13)	0.1350(1)	1,00	0.0313(3)
C13	0.62393(13)	0.14240(13)	0.29127(11)	1,00	0.0358(4)
C14	0.69829(13)	0.13185(13)	0.32252(11)	1,00	0.0355(4)
C15	0.78624(12)	0.11701(12)	0.35923(10)	1,00	0.0324(3)
C16	0.8739(9)	0.1177(10)	0.3272(7)	0,47	0.052(3)
C17	0.9110(16)	0.0906(19)	0.4471(13)	0,47	0.049(5)
C18	0.9527(16)	0.0914(15)	0.3871(10)	0,47	0.036(2)
C16'	0.8113(6)	0.1056(7)	0.4349(4)	0,53	0.055(2)
C17'	0.8996(15)	0.0829(17)	0.4564(13)	0,53	0.038(2)
C18'	0.9464(19)	0.0970(17)	0.3818(13)	0,53	0.064(5)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1	0.0620(16)	0.2446(15)	-0.0308(13)	1,00	0.039(6)
H2	-0.0763(18)	0.1637(18)	-0.0149(15)	1,00	0.055(7)
H3	-0.0937(17)	0.0577(18)	0.0867(15)	1,00	0.053(7)
H4	0.0348(15)	0.0342(15)	0.1672(12)	1,00	0.035(5)
H6	0.2075(15)	0.0718(14)	0.1990(11)	1,00	0.030(5)
H8	0.3096(16)	0.1770(15)	0.2815(13)	1,00	0.039(6)
H9	0.4510(18)	0.1684(17)	0.3473(13)	1,00	0.052(7)
H11	0.5871(17)	0.1289(17)	0.1446(13)	1,00	0.050(7)
H12	0.4408(16)	0.1321(16)	0.0821(13)	1,00	0.042(6)
H16	0.88600	0.13240	0.27480	0,47	0.0630
H17	0.94670	0.08660	0.49320	0,47	0.0590
H18	1.01740	0.07920	0.37790	0,47	0.0430
H16'	0.76480	0.11400	0.47350	0,53	0.0660
H17'	0.92400	0.06360	0.50480	0,53	0.0450
H18'	1.01320	0.09820	0.37950	0,53	0.0770

6- Le complexe [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂] à 90 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.25000	0.25000	0.44879(2)	0,50	0.0171(1)
N1	0.21234(10)	0.33893(11)	0.52801(8)	1,00	0.0236(3)
N2	0.1274(1)	0.18592(10)	0.44441(7)	1,00	0.0205(3)
N3	0.27581(10)	0.16117(10)	0.36516(8)	1,00	0.0192(3)
S1	0.21197(3)	0.48325(3)	0.63715(2)	1,00	0.0274(1)
S2	0.78574(12)	0.09639(15)	0.04439(11)	0.51	0.0306(4)
S2'	0.8874(2)	0.1099(2)	0.19419(15)	0.49	0.0322(5)
C0	0.21267(11)	0.39866(12)	0.57337(10)	1,00	0.0220(3)
C1	0.05339(13)	0.19825(14)	0.49149(10)	1,00	0.0265(3)
C10	0.53528(13)	0.15052(13)	0.24763(10)	1,00	0.0259(3)
C11	0.53118(13)	0.14192(14)	0.32774(11)	1,00	0.0278(4)
C12	0.44543(13)	0.14390(13)	0.36533(10)	1,00	0.0249(3)
C13	0.62401(14)	0.14277(14)	0.20899(11)	1,00	0.0283(4)
C14	0.69861(14)	0.13204(13)	0.17743(11)	1,00	0.0283(4)
C15	0.78641(12)	0.11697(13)	0.14046(10)	1,00	0.0254(3)
C16	0.8769(9)	0.1167(10)	0.1713(6)	0.51	0.042(2)
C16'	0.8090(6)	0.1029(7)	0.0643(5)	0.49	0.0390(18)
C17	0.9511(13)	0.0888(13)	0.1102(10)	0.51	0.0245(15)
C17'	0.9042(12)	0.0900(14)	0.0545(9)	0.49	0.041(4)
C18	0.9050(7)	0.0816(11)	0.0399(8)	0.51	0.0224(14)
C18'	0.9490(19)	0.0993(16)	0.1203(13)	0.49	0.048(5)
C2	-0.03060(14)	0.15077(16)	0.48174(12)	1,00	0.0334(4)
C3	-0.04043(14)	0.08855(15)	0.42156(13)	1,00	0.0353(4)
C4	0.03613(13)	0.07392(14)	0.37273(12)	1,00	0.0297(4)
C5	0.11834(12)	0.12295(12)	0.38652(10)	1,00	0.0227(3)
C6	0.20437(12)	0.11250(12)	0.34164(10)	1,00	0.0224(3)
C7	0.36258(12)	0.15653(11)	0.32361(9)	1,00	0.0204(3)
C8	0.36554(13)	0.16757(14)	0.24434(10)	1,00	0.0257(3)
C9	0.45186(14)	0.16388(15)	0.20667(10)	1,00	0.0295(4)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1	0.0619(18)	0.2458(16)	0.5338(14)	1,00	0.031(6)
H2	-0.0770(19)	0.1577(18)	0.5168(15)	1,00	0.041(7)
H3	-0.092(2)	0.053(2)	0.4173(15)	1,00	0.051(8)
H4	0.0378(18)	0.035(2)	0.3331(15)	1,00	0.043(7)
H6	0.2019(17)	0.0681(16)	0.2987(12)	1,00	0.025(6)
H8	0.3072(18)	0.1777(16)	0.2181(13)	1,00	0.029(6)
H9	0.453(2)	0.1679(18)	0.1507(15)	1,00	0.045(7)
H11	0.590(2)	0.122(2)	0.3564(15)	1,00	0.053(8)
H12	0.44300	0.13660	0.41970	1,00	0.0300
H16	0.89140	0.13180	0.22320	0.51	0.0500
H16'	0.76440	0.10220	0.02360	0.49	0.0470
H17	1.01630	0.07850	0.11910	0.51	0.0290
H17'	0.93360	0.07620	0.00660	0.49	0.0500
H18	0.93730	0.06940	-0.00690	0.51	0.0270
H18'	1.01580	0.09950	0.12280	0.49	0.0570

7- Le complexe [Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂]-II à 293 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.75000	0.25000	0.04133(3)	0,50	0.0625(3)
S1	0.70786(8)	0.48462(8)	-0.13682(6)	1,00	0.0949(4)
S2	1.2864(3)	0.0952(3)	0.4513(2)	0.52	0.0951(13)
S2'	1.3768(3)	0.1106(5)	0.3059(5)	0.48	0.1071(15)
N1	0.6977(3)	0.3391(3)	-0.03738(17)	1,00	0.0939(10)
N2	0.62214(18)	0.17739(19)	0.05629(14)	1,00	0.0694(7)
N3	0.77655(16)	0.15801(16)	0.13680(12)	1,00	0.0581(6)
C0	0.7024(2)	0.3994(3)	-0.07865(18)	1,00	0.0730(9)
C1	0.5455(3)	0.1849(3)	0.0138(2)	1,00	0.0946(12)
C2	0.4657(3)	0.1385(4)	0.0291(3)	1,00	0.1217(17)
C3	0.4615(3)	0.0824(4)	0.0896(4)	1,00	0.1208(16)
C4	0.5397(3)	0.0731(3)	0.1356(3)	1,00	0.0975(12)
C5	0.6188(2)	0.1213(2)	0.11698(18)	1,00	0.0697(8)
C6	0.7055(2)	0.1143(2)	0.16000(18)	1,00	0.0675(8)
C7	0.8621(2)	0.15509(19)	0.17837(16)	1,00	0.0588(7)
C8	0.8651(2)	0.1660(3)	0.25603(18)	1,00	0.0815(10)
C9	0.9503(3)	0.1630(3)	0.29252(19)	1,00	0.0960(13)
C10	1.0284(2)	0.1426(3)	0.1760(2)	1,00	0.0835(10)
C11	0.9439(2)	0.1440(2)	0.13858(18)	1,00	0.0781(9)
C12	1.0322(3)	0.1504(2)	0.2542(2)	1,00	0.0763(9)
C13	1.1203(3)	0.1435(3)	0.2925(2)	1,00	0.0849(10)
C14	1.1942(3)	0.1334(2)	0.3229(2)	1,00	0.0810(9)
C15	1.2813(3)	0.1188(3)	0.3576(2)	1,00	0.0761(9)
C16	1.3719(19)	0.1215(18)	0.3263(16)	0.52	0.164(14)
C16'	1.3085(12)	0.1247(14)	0.4351(10)	0.48	0.118(7)
C17	1.4423(3)	0.0966(4)	0.3814(4)	1,00	0.1189(16)
C18	1.4024(4)	0.0902(4)	0.4475(4)	1,00	0.1238(18)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1	0.54670	0.22370	-0.02810	1,00	0.1140
H2	0.41390	0.14540	-0.00230	1,00	0.1460
H3	0.40710	0.05030	0.10050	1,00	0.1450
H4	0.53860	0.03510	0.17800	1,00	0.1170
H6	0.70870	0.07860	0.20370	1,00	0.0810
H8	0.81040	0.17530	0.28360	1,00	0.0980
H9	0.95210	0.16970	0.34510	1,00	0.1150
H10	1.08340	0.13630	0.14830	1,00	0.1000
H11	0.94220	0.13740	0.08590	1,00	0.0940
H16	1.38480	0.13750	0.27610	0.52	0.1970
H16'	1.27060	0.14800	0.47350	0.48	0.1420
H17	1.50520	0.08680	0.37130	1,00	0.1430
H18	1.43760	0.08310	0.49160	1,00	0.1490

8- Le complexe [Fe(PM-DivA)₂(NCS)₂].(CH₂Cl₂)_{0,5} à 293 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.75000	0.25000	0.19969(9)	0,50	0.0791(6)
S1	0.99008(19)	0.16531(13)	0.37239(18)	1,00	0.1296(10)
ClA	0.7236(3)	0.67372(18)	0.0911(3)	1,00	0.2155(19)
N1	0.6930(4)	0.1390(3)	0.1758(5)	1,00	0.0803(18)
N2	0.6533(4)	0.2655(4)	0.0953(4)	1,00	0.0756(17)
N3	0.8395(5)	0.2076(4)	0.2821(5)	1,00	0.105(2)
CA	0.75000	0.75000	0.1456(11)	0,50	0.193(8)
C0	0.9020(7)	0.1892(4)	0.3189(5)	1,00	0.085(3)
C1	0.7130(5)	0.0761(5)	0.2140(5)	1,00	0.094(3)
C2	0.6826(8)	0.0071(6)	0.1888(8)	1,00	0.116(3)
C3	0.6331(8)	0.0025(6)	0.1187(10)	1,00	0.132(4)
C4	0.6090(6)	0.0671(5)	0.0796(6)	1,00	0.110(3)
C5	0.6407(6)	0.1342(5)	0.1082(6)	1,00	0.080(2)
C6	0.6211(5)	0.2041(5)	0.0692(5)	1,00	0.087(2)
C7	0.6397(5)	0.3345(5)	0.0541(6)	1,00	0.0716(19)
C8	0.6173(5)	0.3984(5)	0.0944(5)	1,00	0.086(2)
C9	0.6105(5)	0.4650(5)	0.0558(7)	1,00	0.090(2)
C10	0.6265(5)	0.4699(4)	-0.0289(6)	1,00	0.087(3)
C11	0.6476(6)	0.4054(6)	-0.0692(5)	1,00	0.096(3)
C12	0.6554(5)	0.3381(5)	-0.0288(6)	1,00	0.095(3)
C13	0.6234(5)	0.5415(5)	-0.0682(6)	1,00	0.105(3)
C14	0.6170(6)	0.6035(6)	-0.0956(7)	1,00	0.115(3)
C15	0.6112(6)	0.6768(5)	-0.1254(7)	1,00	0.112(3)
C16	0.6054(6)	0.7403(6)	-0.1444(6)	1,00	0.106(3)
C17	0.5992(6)	0.8164(5)	-0.1673(7)	1,00	0.091(3)
C18	0.6392(7)	0.8701(7)	-0.1205(7)	1,00	0.115(3)
C19	0.6309(7)	0.9463(7)	-0.1400(8)	1,00	0.125(3)
C20	0.5825(8)	0.9672(6)	-0.2064(9)	1,00	0.123(4)
C21	0.5441(7)	0.9152(7)	-0.2523(7)	1,00	0.120(3)
C22	0.5518(6)	0.8397(6)	-0.2336(7)	1,00	0.110(3)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
HA1	0.69900	0.76210	0.18010	0.50	0.2310
HA2	0.80100	0.73790	0.18010	0.50	0.2310
H1	0.74910	0.07860	0.25980	1,00	0.1130
H2	0.69520	-0.03590	0.21850	1,00	0.1390
H3	0.61630	-0.04410	0.09820	1,00	0.1580
H4	0.57180	0.06550	0.03440	1,00	0.1320
H6	0.58410	0.20440	0.02400	1,00	0.1040
H8	0.60660	0.39610	0.14940	1,00	0.1040
H9	0.59540	0.50800	0.08460	1,00	0.1080
H11	0.65690	0.40690	-0.12450	1,00	0.1150
H12	0.67110	0.29490	-0.05680	1,00	0.1140
H18	0.67210	0.85590	-0.07530	1,00	0.1380
H19	0.65830	0.98250	-0.10790	1,00	0.1510
H20	0.57640	1.01770	-0.21940	1,00	0.1480
H21	0.51150	0.92960	-0.29770	1,00	0.1440
H22	0.52430	0.80420	-0.26660	1,00	0.1320

9- Le complexe [Mn(TRP)] à 60 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Mn1	0.08226(2)	0.41774(2)	0.58226(2)	0,33	0.0163(1)
N1	0.09012(10)	0.51962(10)	0.58396(10)	1,00	0.0247(4)
N2	0.08248(10)	0.31301(9)	0.56921(10)	1,00	0.0203(4)
N3	0.17536(9)	0.32464(9)	0.67536(9)	0,33	0.0173(6)
C1	0.08883(13)	0.63184(13)	0.58869(12)	1,00	0.0290(5)
C2	0.05059(12)	0.57334(15)	0.58771(12)	1,00	0.0294(6)
C3	0.15519(11)	0.54231(11)	0.58281(11)	1,00	0.0208(5)
C4	0.15589(11)	0.61189(11)	0.58547(11)	1,00	0.0227(5)
C5	0.08124(11)	0.29435(11)	0.50757(11)	1,00	0.0195(4)
C6	0.08389(12)	0.26330(11)	0.62239(11)	1,00	0.0210(5)
C7	0.15355(10)	0.25955(11)	0.65282(11)	1,00	0.0178(4)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1A	0.07260	0.67620	0.59110	1,00	0.0350
H2A	0.00340	0.57200	0.58950	1,00	0.0350
H4A	0.19390	0.64000	0.58520	1,00	0.0270
H5A	0.07940	0.24860	0.49590	1,00	0.0230
H6A	0.07140	0.21930	0.60420	1,00	0.0250
H6B	0.05120	0.27540	0.65720	1,00	0.0250
H7A	0.15320	0.22830	0.69090	1,00	0.0210
H7B	0.18520	0.24230	0.61930	1,00	0.0210

10- Le complexe [Mn(TRP)] à 30 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Mn1	0.08606(1)	0.41394(1)	0.58606(1)	0,33	0.0080(1)
N1	0.09119(8)	0.51277(8)	0.58707(8)	1,00	0.0103(3)
N2	0.08464(9)	0.31308(8)	0.57432(8)	1,00	0.0093(3)
N3	0.18106(9)	0.31894(9)	0.68106(9)	0,33	0.0111(6)
C1	0.08676(11)	0.62611(10)	0.58864(10)	1,00	0.0125(4)
C2	0.04972(10)	0.56616(11)	0.59047(10)	1,00	0.0112(4)
C3	0.15605(10)	0.53763(10)	0.58319(10)	1,00	0.0108(4)
C4	0.1546(1)	0.60793(10)	0.58394(10)	1,00	0.0113(4)
C5	0.08131(10)	0.29305(10)	0.51246(10)	1,00	0.0105(4)
C6	0.08375(11)	0.26365(10)	0.62885(10)	1,00	0.0106(4)
C7	0.15374(10)	0.25578(10)	0.65884(10)	1,00	0.0099(4)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1A	0.06960	0.66940	0.59020	1,00	0.0150
H2A	0.00330	0.56360	0.59360	1,00	0.0130
H4A	0.19120	0.63670	0.58180	1,00	0.0140
H5A	0.07790	0.24790	0.50140	1,00	0.0130
H6A	0.06850	0.22080	0.61170	1,00	0.0130
H6B	0.05270	0.27810	0.66340	1,00	0.0130
H7A	0.15160	0.22520	0.69650	1,00	0.0120
H7B	0.18330	0.23640	0.62550	1,00	0.0120

11- Le complexe [Mn(TRP)] à 293 K et sous 0,16 GPa

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Mn1	0.91837(10)	0.41837(10)	0.08163(10)	0,33	0.0363(11)
N1	0.8138(5)	0.4318(5)	0.0821(5)	1,00	0.037(3)
N2	1.0197(5)	0.4161(6)	0.0884(5)	1,00	0.041(3)
N3	0.8265(4)	0.3265(4)	0.1735(4)	0,33	0.036(4)
C1	1.0733(10)	0.4131(7)	0.0508(8)	1,00	0.060(4)
C2	1.1301(7)	0.4119(7)	0.0877(9)	1,00	0.056(4)
C3	1.0424(7)	0.4173(7)	0.1537(6)	1,00	0.044(4)
C4	1.1116(7)	0.4146(7)	0.1532(8)	1,00	0.052(4)
C5	0.7645(6)	0.3796(7)	0.0849(8)	1,00	0.042(4)
C6	0.7960(7)	0.4933(7)	0.0820(6)	1,00	0.040(4)
C7	0.7614(7)	0.3492(8)	0.1540(7)	1,00	0.049(4)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1	1.07240	0.41200	0.00480	1,00	0.0710
H2	1.17310	0.40970	0.07160	1,00	0.0670
H4	1.13950	0.41450	0.18970	1,00	0.0630
H5A	0.77530	0.34560	0.05290	1,00	0.0510
H5B	0.72150	0.39770	0.07340	1,00	0.0510
H6	0.75150	0.50500	0.08160	1,00	0.0480
H7A	0.74550	0.38190	0.18530	1,00	0.0590
H7B	0.73070	0.31230	0.15400	1,00	0.0590

12- Le complexe [Mn(TRP)] à 293 K et sous 1,00 GPa

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Mn1	0.58182(8)	0.08182(8)	0.41818(8)	0,33	0.0252(13)
N1	0.5833(5)	0.0885(4)	0.5214(4)	1,00	0.036(2)
N2	0.5823(4)	0.1877(4)	0.4311(4)	1,00	0.027(2)
N3	0.6759(4)	0.1759(4)	0.3241(4)	0,33	0.032(4)
C1	0.5805(5)	0.2052(5)	0.4931(6)	1,00	0.029(3)
C2	0.5875(5)	0.0501(6)	0.5757(6)	1,00	0.035(3)
C3	0.5820(6)	0.1547(6)	0.5451(5)	1,00	0.034(3)
C4	0.5831(6)	0.2373(4)	0.3777(5)	1,00	0.032(3)
C5	0.6530(5)	0.2409(5)	0.3469(5)	1,00	0.027(3)
C6	0.5887(6)	0.0879(6)	0.6346(5)	1,00	0.044(3)
C7	0.5851(5)	0.1553(6)	0.6146(5)	1,00	0.039(3)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1	0.57820	0.25070	0.50450	1,00	0.0350
H2	0.58950	0.00310	0.57450	1,00	0.0420
H4A	0.57070	0.28120	0.39570	1,00	0.0380
H4B	0.55050	0.22500	0.34320	1,00	0.0380
H5A	0.65240	0.27200	0.30900	1,00	0.0330
H5B	0.68450	0.25840	0.38020	1,00	0.0330
H6	0.59130	0.07160	0.67870	1,00	0.0530
H7	0.58480	0.19310	0.64250	1,00	0.0470

13- Le complexe [Fe(phen)₂(NCS)₂] à 30 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.50000	0.14557(6)	0.75000	0,50	0.0145(2)
S2	0.37411(6)	0.47012(8)	0.92477(5)	1,00	0.0203(2)
N1	0.34724(19)	0.1305(3)	0.72444(14)	1,00	0.0156(5)
N2	0.51210(18)	0.0081(3)	0.66753(14)	1,00	0.0167(5)
N3	0.47066(19)	0.2817(3)	0.82770(15)	1,00	0.0189(6)
C1	0.5976(2)	-0.0465(3)	0.6356(2)	1,00	0.0221(7)
C2	0.5926(3)	-0.1439(3)	0.5772(2)	1,00	0.0274(8)
C3	0.4969(3)	-0.1877(3)	0.5510(2)	1,00	0.0263(7)
C4	0.4052(2)	-0.1292(3)	0.58127(18)	1,00	0.0198(7)
C5	0.4173(2)	-0.0311(3)	0.63847(16)	1,00	0.0164(6)
C6	0.3010(2)	-0.1647(3)	0.55778(18)	1,00	0.0217(7)
C7	0.2159(2)	-0.1062(3)	0.58936(18)	1,00	0.0202(7)
C8	0.2260(2)	-0.0024(3)	0.64655(17)	1,00	0.0181(6)
C9	0.3282(2)	0.0342(3)	0.67062(17)	1,00	0.0159(6)
C10	0.1409(2)	0.0670(3)	0.68123(19)	1,00	0.0209(7)
C11	0.1615(3)	0.1632(3)	0.73459(18)	1,00	0.0215(7)
C12	0.2650(2)	0.1939(3)	0.75505(19)	1,00	0.0217(7)
C13	0.4311(2)	0.3601(3)	0.86810(18)	1,00	0.0192(7)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1	0.666(2)	-0.017(3)	0.6493(17)	1,00	0.013(8)
H2	0.658(3)	-0.176(4)	0.559(2)	1,00	0.033(10)
H3	0.492(3)	-0.258(4)	0.510(2)	1,00	0.032(10)
H6	0.293(3)	-0.235(4)	0.521(2)	1,00	0.032(10)
H7	0.144(3)	-0.135(3)	0.5740(18)	1,00	0.017(8)
H10	0.073(3)	0.043(3)	0.6637(18)	1,00	0.019(8)
H11	0.106(3)	0.207(3)	0.7575(19)	1,00	0.019(9)
H12	0.281(2)	0.268(3)	0.7885(18)	1,00	0.016(8)

14- Le complexe [Fe(phen)₂(NCS)₂] à 30 K après irradiation à 647 nm

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.50000	0.17142(12)	0.75000	0,50	0.0181(4)
S2	0.35401(12)	0.48260(15)	0.93407(9)	1,00	0.0238(4)
N1	0.3394(3)	0.1331(4)	0.7270(2)	1,00	0.0144(11)
N2	0.5024(4)	0.0142(5)	0.6613(3)	1,00	0.0177(10)
N3	0.4597(4)	0.3115(5)	0.8333(3)	1,00	0.0232(12)
C1	0.2592(4)	0.1910(6)	0.7604(3)	1,00	0.0241(14)
C2	0.1590(5)	0.1520(6)	0.7434(4)	1,00	0.0253(14)
C3	0.1401(5)	0.0525(6)	0.6914(3)	1,00	0.0204(14)
C4	0.2238(4)	-0.0114(6)	0.6544(3)	1,00	0.0212(14)
C5	0.3222(4)	0.0313(6)	0.6747(3)	1,00	0.0184(13)
C6	0.2127(5)	-0.1192(6)	0.5994(4)	1,00	0.0243(14)
C7	0.2943(5)	-0.1772(6)	0.5658(4)	1,00	0.0239(14)
C8	0.3959(4)	-0.1335(6)	0.5846(3)	1,00	0.0201(14)
C9	0.4100(5)	-0.0297(6)	0.6393(3)	1,00	0.0200(14)
C10	0.4826(5)	-0.1890(7)	0.5503(4)	1,00	0.0266(15)
C11	0.5754(5)	-0.1418(6)	0.5702(4)	1,00	0.0249(14)
C12	0.5831(5)	-0.0388(6)	0.6254(4)	1,00	0.0246(15)
C13	0.4149(5)	0.3841(6)	0.8756(4)	1,00	0.0240(15)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1	0.282(5)	0.275(7)	0.796(4)	1,00	0.04(2)
H2	0.106(4)	0.187(5)	0.764(3)	1,00	0.006(14)
H3	0.069(5)	0.026(6)	0.676(3)	1,00	0.021(15)
H6	0.142(5)	-0.147(6)	0.588(3)	1,00	0.017(15)
H7	0.282(5)	-0.250(7)	0.527(4)	1,00	0.05(2)
H10	0.476(5)	-0.271(8)	0.515(4)	1,00	0.05(2)
H11	0.631(4)	-0.191(5)	0.552(3)	1,00	0.006(13)
H12	0.644(4)	-0.007(6)	0.643(3)	1,00	0.017(15)

15- Le complexe [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂] trempé à 30 K

	x	y	z	Occ.	U _{éq}
Fe1	0.29649(2)	0.29254(3)	0.04996(2)	1,00	0.0276(1)
S1	0.19272(4)	0.51142(6)	-0.15421(4)	1,00	0.0373(2)
S2	0.44050(4)	0.07317(5)	-0.11242(4)	1,00	0.0304(2)
N1	0.23948(17)	0.38320(18)	-0.03127(16)	1,00	0.0406(6)
N2	0.34406(15)	0.20753(17)	-0.03501(16)	1,00	0.0375(6)
N3	0.33078(12)	0.19381(15)	0.14522(12)	1,00	0.0219(4)
N4	0.18236(14)	0.21930(15)	0.06763(12)	1,00	0.0250(5)
N5	0.41462(13)	0.36416(16)	0.06801(12)	1,00	0.0258(5)
N6	0.27824(12)	0.38301(14)	0.15274(12)	1,00	0.0212(4)
C1	-0.17219(17)	0.44710(19)	0.47724(17)	1,00	0.0284(6)
C2	0.03193(19)	0.1876(2)	0.04766(19)	1,00	0.0353(7)
C3	0.97378(18)	0.1355(2)	0.34466(19)	1,00	0.0335(6)
C4	0.57019(19)	0.4498(2)	0.1139(2)	1,00	0.0401(8)
C5	-0.32623(17)	0.4402(2)	0.46146(17)	1,00	0.0304(6)
C6	0.48282(18)	0.3564(2)	0.02270(18)	1,00	0.0342(7)
C7	-0.25190(17)	0.4611(2)	0.50794(17)	1,00	0.0302(6)
C8	0.89218(17)	0.1540(2)	0.31032(18)	1,00	0.0304(6)
C9	0.38350(17)	0.1518(2)	-0.06690(17)	1,00	0.0305(6)
C10	0.22014(18)	0.4364(2)	-0.08276(19)	1,00	0.0355(7)
C11	0.03283(18)	0.1358(2)	0.11766(18)	1,00	0.0342(6)
C12	0.66585(17)	0.16833(18)	0.28954(15)	1,00	0.0263(6)
C13	0.56102(18)	0.3982(2)	0.0443(2)	1,00	0.0409(8)
C14	0.21060(16)	0.37586(19)	0.28252(15)	1,00	0.0239(5)
C15	0.26772(16)	0.15250(18)	0.17513(15)	1,00	0.0236(5)
C16	0.10806(19)	0.2286(2)	0.02467(17)	1,00	0.0309(6)
C17	0.11003(17)	0.12281(19)	0.16199(17)	1,00	0.0292(6)
C18	0.83199(17)	0.11734(19)	0.43755(17)	1,00	0.0289(6)
C19	-0.24123(17)	0.39077(19)	0.35280(17)	1,00	0.0294(6)
C20	0.48219(16)	0.15966(19)	0.13645(16)	1,00	0.0261(6)
C21	-0.16653(16)	0.41165(18)	0.39901(16)	1,00	0.0267(6)
C22	0.49980(17)	0.4603(2)	0.16048(19)	1,00	0.0314(6)
C23	0.98388(17)	0.1067(2)	0.42410(18)	1,00	0.0329(6)
C24	0.91343(18)	0.0991(2)	0.47109(18)	1,00	0.0318(6)
C25	0.20413(15)	0.38676(17)	0.19933(15)	1,00	0.0205(5)
C26	-0.32068(18)	0.4053(2)	0.38394(18)	1,00	0.0314(6)
C27	0.56436(16)	0.15504(19)	0.17100(16)	1,00	0.0255(5)
C28	-0.01936(16)	0.39364(18)	0.33070(16)	1,00	0.0257(6)
C29	0.41453(15)	0.18527(17)	0.18347(15)	1,00	0.0228(5)
C30	0.05124(16)	0.40017(18)	0.20289(16)	1,00	0.0233(5)
C31	0.51260(17)	0.20442(19)	0.29811(16)	1,00	0.0267(6)
C32	0.42999(16)	0.20790(19)	0.26413(15)	1,00	0.0243(5)

C33	0.18302(16)	0.16477(18)	0.13484(15)	1,00	0.0237(5)
C34	0.42334(15)	0.41747(18)	0.13512(15)	1,00	0.0228(5)
C35	0.58062(16)	0.17686(18)	0.25242(15)	1,00	0.0244(5)
C36	-0.08486(16)	0.40002(18)	0.36398(16)	1,00	0.0263(6)
C37	0.73637(16)	0.15745(18)	0.32003(15)	1,00	0.0264(6)
C38	0.13763(16)	0.37798(19)	0.32623(16)	1,00	0.0251(5)
C39	0.05699(15)	0.39004(17)	0.28640(15)	1,00	0.0226(5)
C40	0.82061(16)	0.14293(18)	0.35624(16)	1,00	0.0266(6)
C41	0.34591(15)	0.42588(18)	0.18006(15)	1,00	0.0217(5)
C45	0.12429(15)	0.39823(17)	0.15924(15)	1,00	0.0217(5)

Atomes d'hydrogène

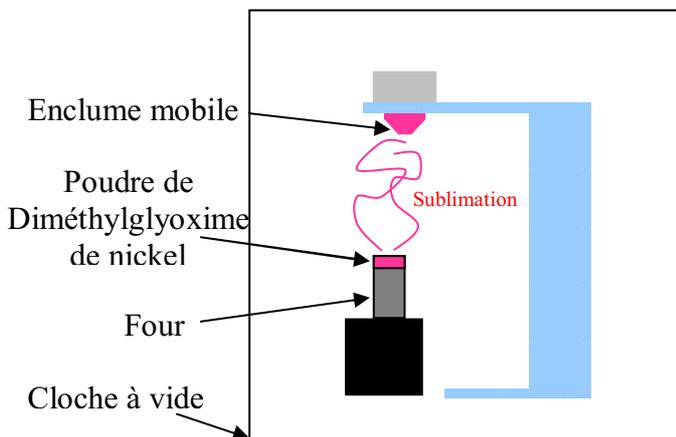
	x	y	z	Occ.	U _{éq}
H1	-0.1182(19)	0.462(2)	0.5150(18)	1,00	0.038(8)
H2	-0.0174(18)	0.2003(19)	0.0144(17)	1,00	0.027(7)
H3	1.024(2)	0.142(2)	0.3095(18)	1,00	0.041(8)
H4	0.619(3)	0.479(3)	0.128(2)	1,00	0.071(12)
H5	-0.3854(18)	0.447(2)	0.4825(17)	1,00	0.030(7)
H6	0.4740(18)	0.317(2)	-0.0224(18)	1,00	0.030(8)
H7	-0.2528(19)	0.485(2)	0.559(2)	1,00	0.040(9)
H8	0.8825(17)	0.169(2)	0.2547(18)	1,00	0.030(7)
H11	-0.0203(18)	0.1081(19)	0.1380(17)	1,00	0.030(7)
H13	0.6075(19)	0.389(2)	0.0093(18)	1,00	0.037(8)
H14	0.2602(17)	0.3684(18)	0.3073(16)	1,00	0.022(7)
H15	0.2747(17)	0.1152(19)	0.2189(17)	1,00	0.025(7)
H16	0.1096(17)	0.268(2)	-0.0194(17)	1,00	0.025(7)
H17	0.118(2)	0.082(2)	0.211(2)	1,00	0.046(9)
H18	0.7802(18)	0.1141(19)	0.4680(17)	1,00	0.030(7)
H19	-0.2382(18)	0.367(2)	0.2999(18)	1,00	0.031(8)
H20	0.4681(17)	0.1436(19)	0.0826(17)	1,00	0.026(7)
H22	0.5028(19)	0.497(2)	0.2087(19)	1,00	0.038(9)
H23	1.0442(19)	0.092(2)	0.4476(17)	1,00	0.033(8)
H24	0.922(2)	0.079(2)	0.527(2)	1,00	0.045(9)
H26	-0.3686(19)	0.390(2)	0.3502(17)	1,00	0.031(8)
H27	0.612(2)	0.138(2)	0.1353(19)	1,00	0.048(9)
H30	0.0004(18)	0.4116(19)	0.1778(17)	1,00	0.027(7)
H31	0.5257(18)	0.227(2)	0.3489(18)	1,00	0.033(8)
H32	0.388(2)	0.224(2)	0.2924(18)	1,00	0.036(8)
H38	0.1438(16)	0.3710(17)	0.3841(16)	1,00	0.019(6)
H41	0.3494(17)	0.4617(19)	0.2282(17)	1,00	0.027(7)
H45	0.1207(15)	0.4066(17)	0.1052(16)	1,00	0.015(6)

Annexe 3 :

Dépôt de la couche témoin de pression et mise en place du cristal dans la cellule haute pression

La première étape à réaliser avant la mise sous pression d'un cristal pour une expérience de diffraction des rayons X sous pression est le dépôt sur l'enclume mobile de la couche mince de diméthylglyoxime de nickel utilisé pour mesurer la pression à l'intérieur de la cellule.

Cette opération est réalisée grâce au dispositif suivant :



Dans une cloche à vide, contenant un four dans lequel de la poudre de diméthylglyoxime de nickel est déposée, l'enclume mobile est disposée comme l'indique le schéma précédent.

Un vide de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mbar est d'abord réalisé. Cette première étape, dans les conditions d'utilisation disponibles au laboratoire, dure environ 1 heure. Le chauffage du diméthylglyoxime de nickel commence alors modérément de façon à dégazer la poudre. Le dégazage est effectué autour de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une heure.

A l'issue de cette seconde étape la température du four est portée à $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la sublimation commence, la pression à l'intérieur de la cloche est alors de l'ordre de 10^{-5} mbar.

La sublimation du complexe de nickel est maintenue pendant une à deux heures de façon à obtenir une fine couche la plus homogène possible sur l'enclume de diamant.

Une fois le dépôt de couche témoin de pression effectué, l'étape suivante consiste à placer le cristal au centre de l'enclume mobile.

Pour cela, on place une fine goutte de colle (Araldite®) au centre de l'enclume à l'aide d'une aiguille sous la loupe binoculaire. Ensuite le cristal est à son tour placé au centre de l'enclume de la même façon ou en utilisant le « mouvement xyz ».

Ce dispositif est utilisé comme suit :

Une tige en laiton sur laquelle est fixé une tige en verre coudée (photo 1), est montée sur le « mouvement xyz » (Photo 2). Le cristal est fixé au bout de la tige de verre par l'adhérence d'une goutte d'huile. Grâce à ce dispositif, la tige de verre, et par conséquent le cristal, peut être déplacée dans les trois directions de l'espace pour être déposée sans difficulté au centre de l'enclume mobile (photo 3).



Photo 1

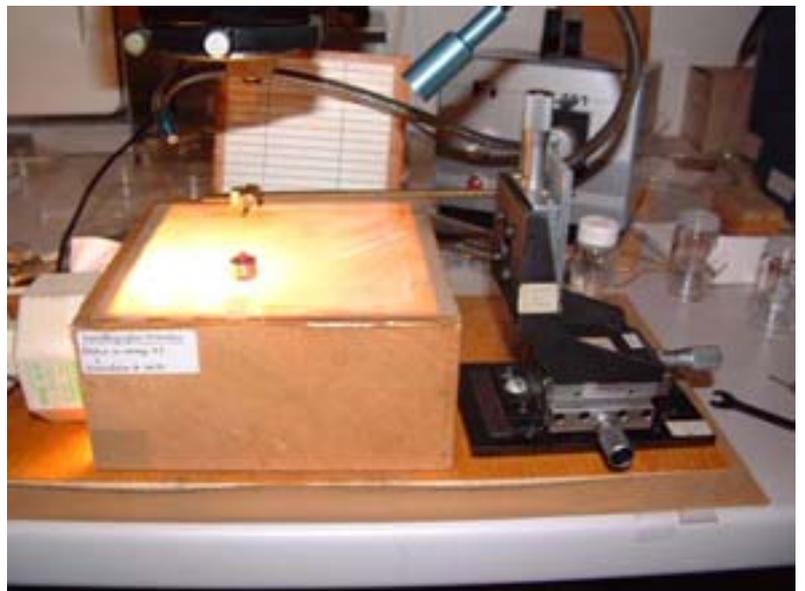


Photo 2



Photo 3

Deux étapes sont encore nécessaires avant de pouvoir fermer la cellule de pression.

La première consiste à remplir la cavité du joint de béryllium avec le liquide transmetteur de pression, le Fluorinert (FC75).

La cellule de pression est déposée dans un récipient en verre qui est ensuite rempli de Fluorinert jusqu'à ce que le niveau du liquide atteigne le bas du joint de béryllium (le joint de béryllium avait préalablement été parfaitement centré entre les deux enclumes de diamant, et collé à l'aide de fils de colle à l'enclume fixe de la cellule). La technique pour remplir la cavité du joint fait alors appel au même « mouvement xyz » utilisé précédemment.

Une micropipette (photo 4) est montée sur le « mouvement xyz » et reliée à une seringue contenant le Fluorinert. Le tout est placé au-dessus de la cellule de pression sous la loupe binoculaire (photo 5).

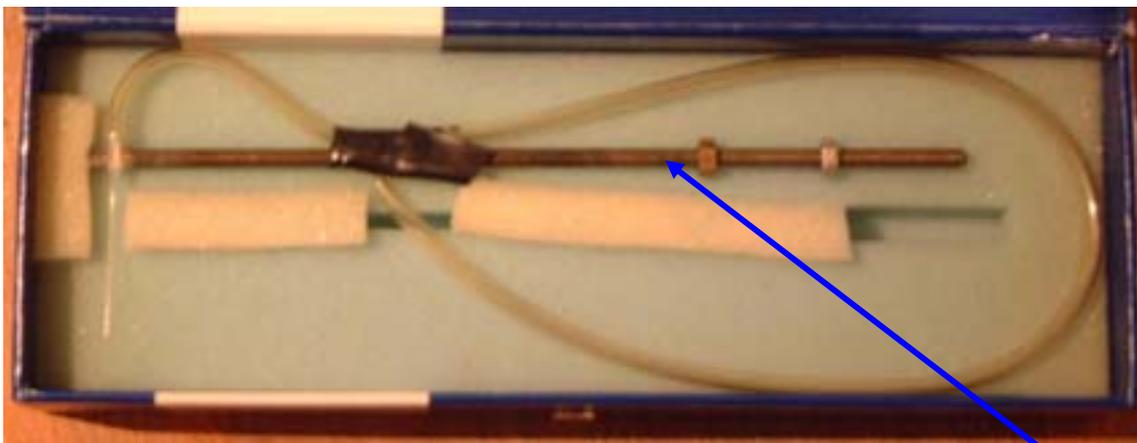


Photo 4



Seringue

Photo 5

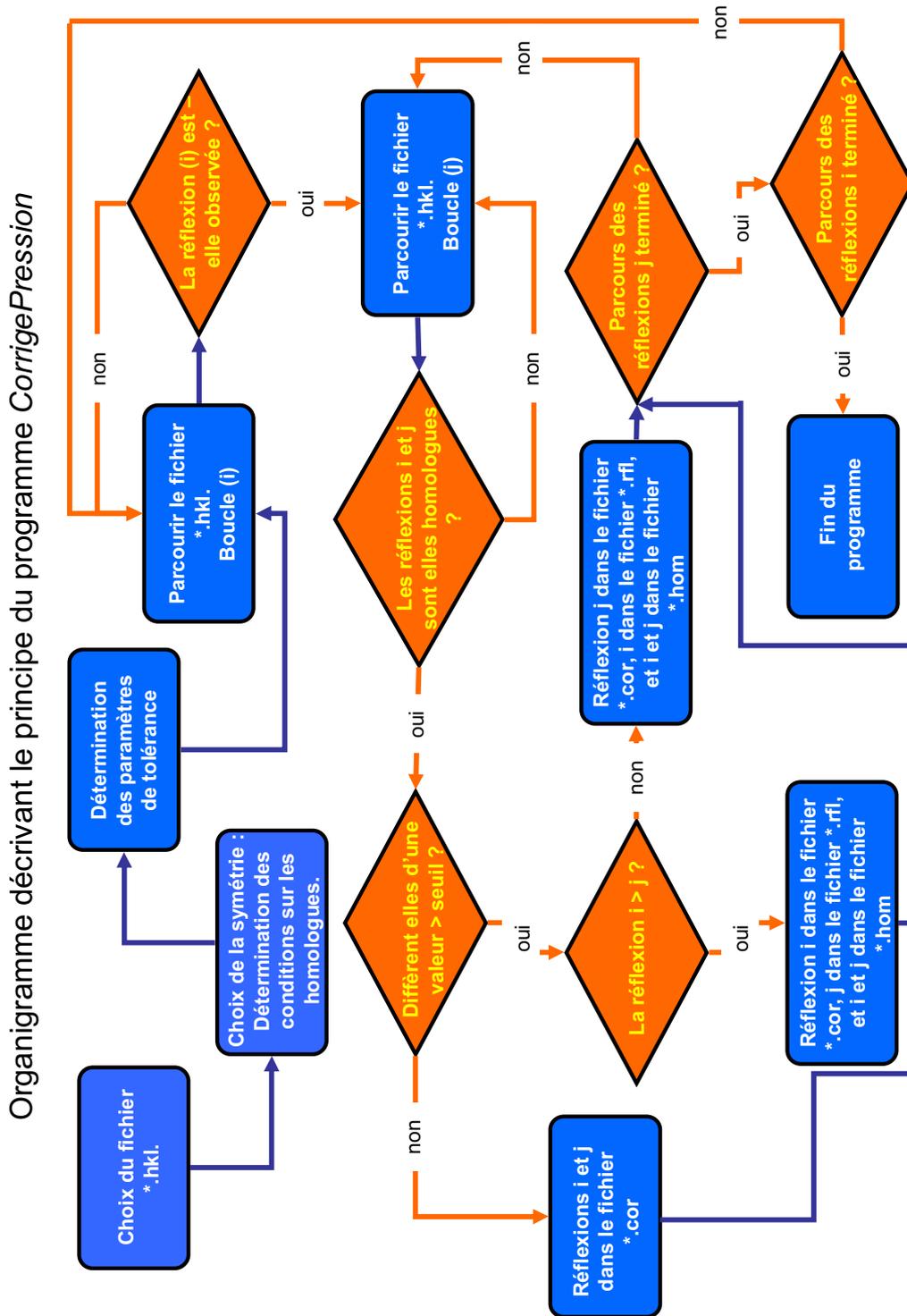
De cette façon, la micropipette est amenée aisément à l'intérieur de la cavité du joint et celui-ci peut être rempli avec le liquide transmetteur de pression en actionnant la seringue contenant le Fluorinert reliée à l'ensemble du dispositif.

L'enclume mobile avec le cristal collé en son centre est alors insérée délicatement dans la cellule de pression jusqu'à atteindre le joint de béryllium. Le cristal et le joint étant parfaitement centrés sur l'enclume, l'échantillon doit alors se trouver dans la cavité du joint baignant dans le liquide transmetteur de pression. Enfin, avant d'être retirée du récipient, la cellule est fermée et légèrement serrée de façon à ce que le liquide ne s'échappe pas de la cavité. Un fois sortie du récipient, un contrôle de la pression est effectué. La pression initiale nécessaire au maintien du Fluorinert à l'intérieur de la cavité est de l'ordre de 0,5 à 1,5 kbar.

Annexe 4 :

Utilisation des programmes JAVA

Le principe du programme « *CorrigePression* » est résumé par l'organigramme suivant :

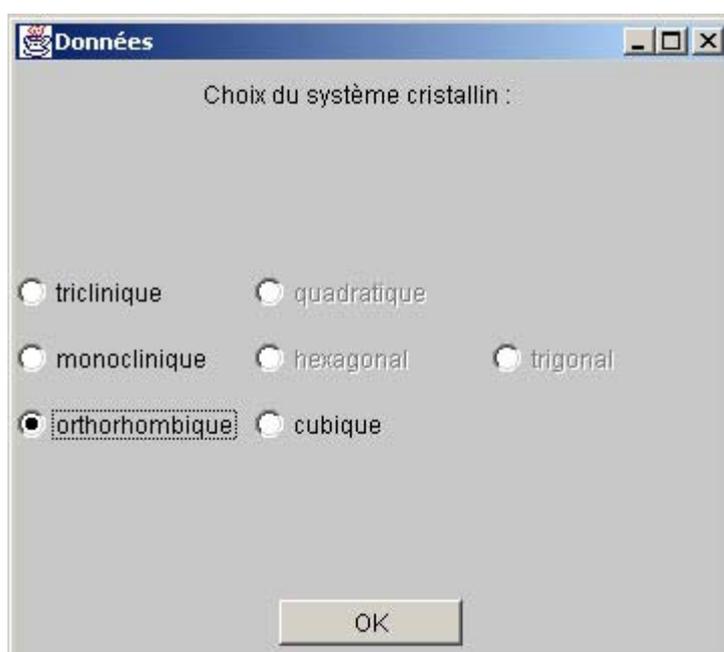


Ce programme crée, à partir d'un fichier « *.hkl » de départ, un fichier corrigé où les réflexions supposées mal mesurées à cause de l'environnement de la cellule de pression ont été supprimées. Le fichier contenant les réflexions corrigées porte le même nom que le fichier « *.hkl » de départ mais avec l'extension « *.cor ». Les réflexions supprimées sont regroupées dans un fichier portant l'extension « *.rfl » et les homologues utilisées pour réaliser cette suppression sont stockées dans un fichier portant l'extension « *.hom ».

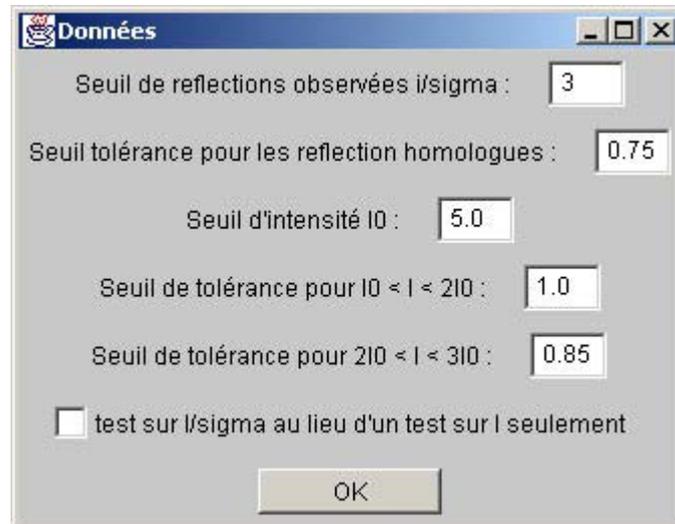
Les illustrations suivantes expliquent les grandes étapes d'utilisation du programme.



L'exécution du programme conduit à une première fenêtre nous invitant à choisir le fichier « *.hkl » en cliquant sur le bouton « Choisir le fichier hkl ». Le nom de ce fichier doit alors être introduit sans l'extension. Pour fonctionner correctement ce fichier doit être présent dans le même répertoire que le programme. Ensuite, le bouton « système » permet d'accéder au choix du système cristallin grâce à la fenêtre suivante.



Le choix du système étant réalisé, il nous reste à indiquer au programme les critères qui lui permettront (ou non) de rejeter les réflexions mal mesurées. Le bouton « *paramètres* » ouvre alors la fenêtre suivante :



The image shows a dialog box titled "Données" with the following parameters:

- Seuil de réflexions observées I/σ : 3
- Seuil tolérance pour les réflexion homologues : 0.75
- Seuil d'intensité I_0 : 5.0
- Seuil de tolérance pour $I_0 < I < 2I_0$: 1.0
- Seuil de tolérance pour $2I_0 < I < 3I_0$: 0.85
- test sur I/σ au lieu d'un test sur I seulement

An "OK" button is located at the bottom center of the dialog box.

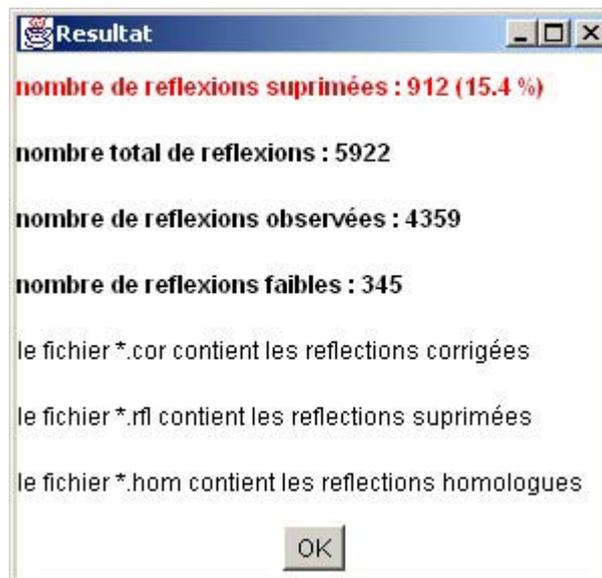
Cette fenêtre permet de fournir quatre paramètres au programme.

- Le premier est le seuil au-delà duquel une réflexion est considérée non nulle. Une réflexion, dans cet exemple, sera considérée observée si son intensité totale est supérieure ou égale à trois fois l'écart type sur son intensité.
- Le second paramètre est la tolérance avec laquelle deux réflexions homologues seront considérées de même intensité. Il faudra, dans cet exemple, que les intensités des deux réflexions diffèrent de plus de 75 % pour que l'une des deux soit rejetée.
- Le troisième paramètre sert à définir un seuil d'intensité en deçà duquel les réflexions sont considérées de faible intensité. La valeur de ce paramètre peut être évaluée par l'observation du fichier de départ. On pourra, par exemple, prendre une valeur représentant environ 4 fois l'écart type moyen sur les intensités.

- Les deux paramètres suivants servent à définir des tolérances différentes pour les réflexions de faible intensité. Ainsi, dans l'exemple, la tolérance pour des réflexions de très faibles intensités comprises entre I_0 et $2I_0$ sera de 100 %. Une des deux réflexions devra donc être nulle pour être supprimée. De la même façon pour les réflexions d'un peu moins faible intensité, comprises entre $2I_0$ et $3I_0$, le seuil de tolérance sera un peu plus sévère, dans l'exemple : 85%.

Le programme dans son utilisation normale compare directement les intensités des réflexions homologues. Il peut, parfois, être préférable de comparer les homologues, non pas directement par leur intensité, mais par la valeur du rapport de leur intensité sur l'écart type de cette intensité (I / σ). Ceci aura pour effet de supprimer, la plupart du temps, les réflexions ayant un bruit de fond mal mesuré. Cette méthode sera activée en cochant la case « *test sur I/sigma au lieu d'un test sur I seulement* »

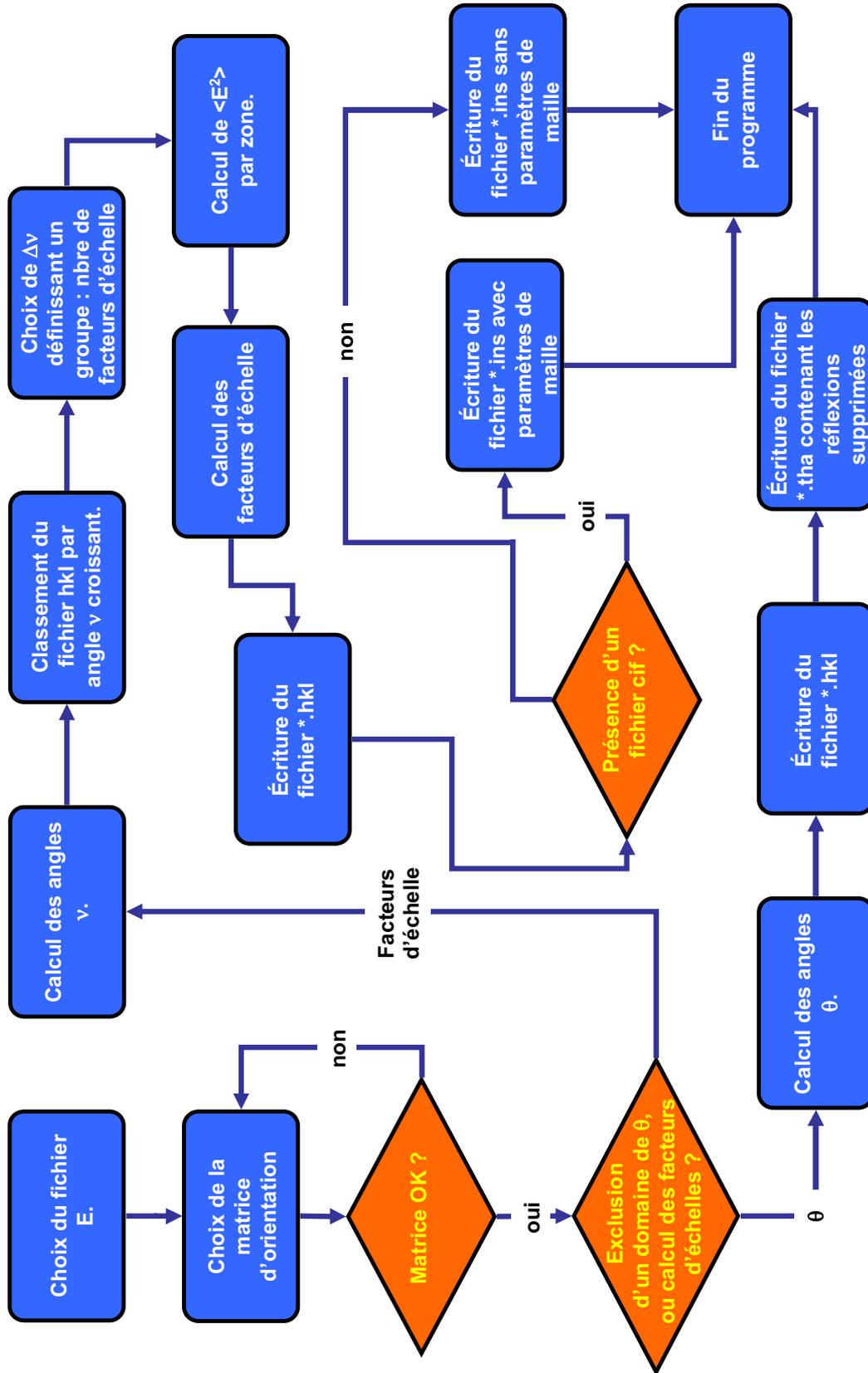
Une fois ces paramètres entrés, le programme effectue la correction lorsque l'utilisateur clique sur le bouton « *C'est parti* ». Les résultats sont résumés dans une fenêtre, et une boîte de dialogue attend un nom pour les fichiers « *.cor », « *.rfl », et « *.hom ». Par défaut le nom du fichier de départ est proposé.



Pour finir il ne faut pas oublier de cliquer sur le bouton « *Ecrire le fichier corrigé* » afin que ces trois fichiers se créent dans le répertoire où se trouve le programme.

Le principe du programme « *AngleNu* » est résumé par l'organigramme suivant :

Organigramme décrivant le principe du programme *AngleNu*



Ce programme crée, à partir d'un fichier de départ « *.E » contenant les réflexions hkl, leur facteur de structure normalisé (E), leur intensité et l'écart type sur cette intensité, un fichier de type « SHELX » (« *.nu.hkl ») contenant les réflexions hkl, leur intensité, l'écart type sur cette intensité, et un numéro de zone (BATCH number) indiquant à quel domaine angulaire (angle ν , chapitre 2) appartient cette réflexion.

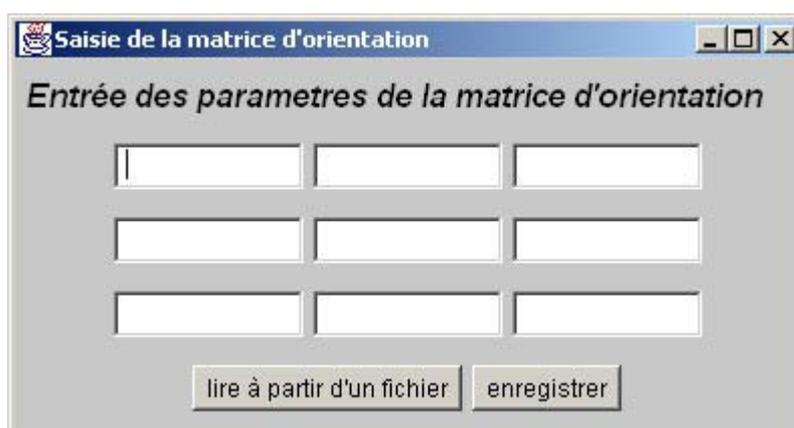
Le programme crée également un fichier « *.nu.ins » (instructions pour le programme SHELX) auquel il aura rajouté l'instruction BASF suivi des facteurs d'échelles correspondant à chaque numéro de zone (BATCH number).

Les illustrations suivantes expliquent les grandes étapes d'utilisation du programme.



A l'exécution, le programme ouvre la fenêtre ci-dessus nous invitant à choisir le fichier « *.E », le fichier devra être présent dans le même répertoire que le programme et son nom devra être introduit sans extension.

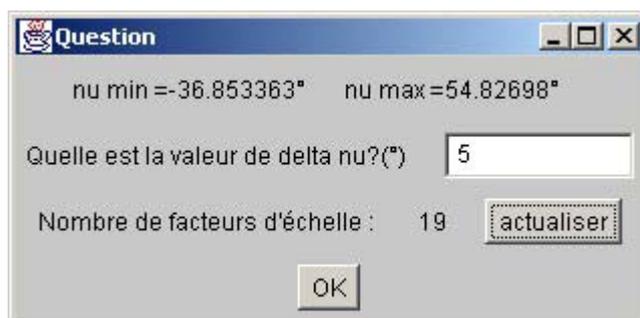
L'utilisateur pourra ensuite cliquer sur le bouton « *matrice d'orientation* » pour faire apparaître la fenêtre suivante :



Les paramètres de la matrice d'orientation pourront alors être introduits directement ou bien lus à partir d'un fichier « *.rmat » présent dans le répertoire du programme. Là encore l'extension « rmat » est sous-entendue.

La matrice ainsi enregistrée pourra être testée grâce au bouton « *tester la matrice* », qui renverra la maille cristalline correspondant à cette matrice permettant ainsi à l'utilisateur de vérifier si il n'y a pas eu d'inversion de paramètres par exemple.

En appuyant sur le bouton « *go* », le programme calcule les valeurs des angles ν pour chaque réflexion hkl, puis ouvre la fenêtre suivante :



Cette fenêtre donne des renseignements sur l'amplitude du domaine angulaire parcouru par les réflexions et demande une valeur pour la largeur de chaque domaine $\Delta\nu$ correspondant à chaque numéro de zone (BATCH number). Cette valeur déterminera alors le nombre de facteurs d'échelles utilisés.



En appuyant sur le bouton « *continuer* » sur la fenêtre suivante, le programme classe alors les réflexions par zone suivant la largeur précédemment définie.



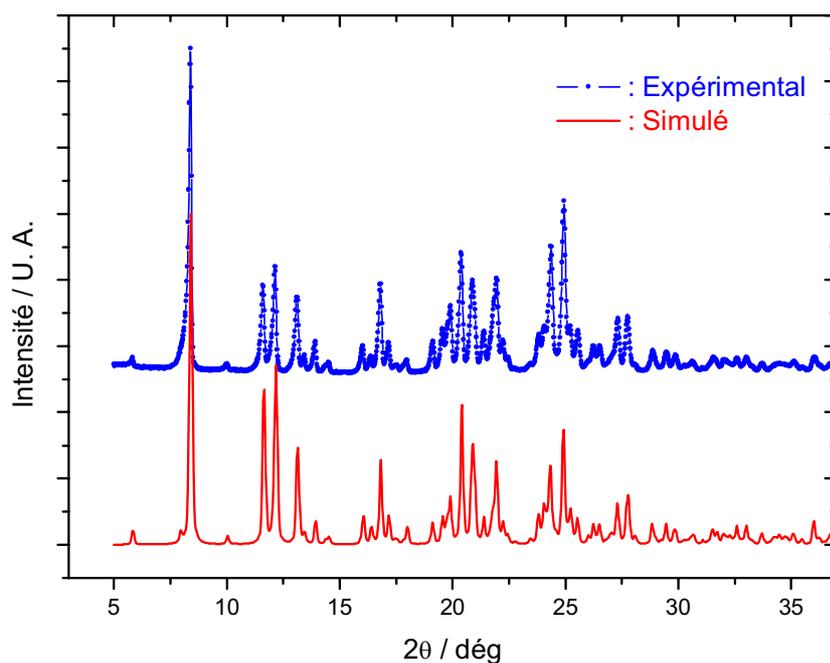
Ce programme peut également être utilisé pour supprimer les réflexions contenues dans un domaine d'angle de Bragg défini par l'utilisateur. Le but de cette manœuvre, dans notre cas, est d'éliminer les réflexions superposées à l'anneau de diffraction de béryllium le plus intense. Afin de réaliser cette opération, l'utilisateur pourra, après avoir entré la matrice d'orientation, cliquer sur le bouton « *Eliminer une zone de theta* » au lieu du bouton « *go* ». Le programme crée alors un nouveau fichier « *.hkl » auquel les réflexions se trouvant dans la zone d'angle de Bragg définie par l'utilisateur auront été supprimées.

Annexe 5 :

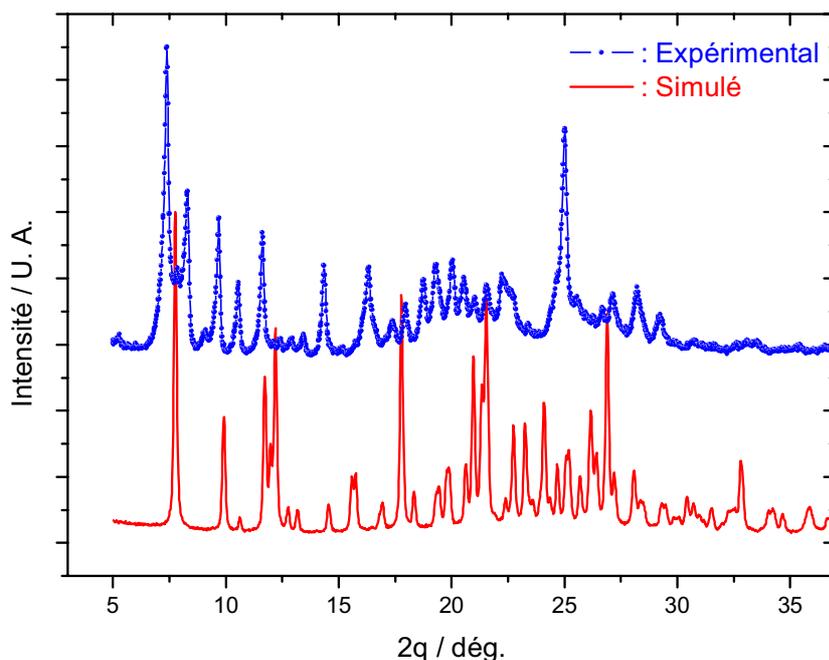
Diagrammes de poudre

L'ensemble des diagrammes de poudre ont été réalisés sur un diffractomètre *Philips X'pert* utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre. Le domaine angulaire, allant de 5° à 50° en 2θ , a été parcourut en utilisant un temps d'exposition de 10 s par pas de 0.02° .

[Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂], chapitre III.1

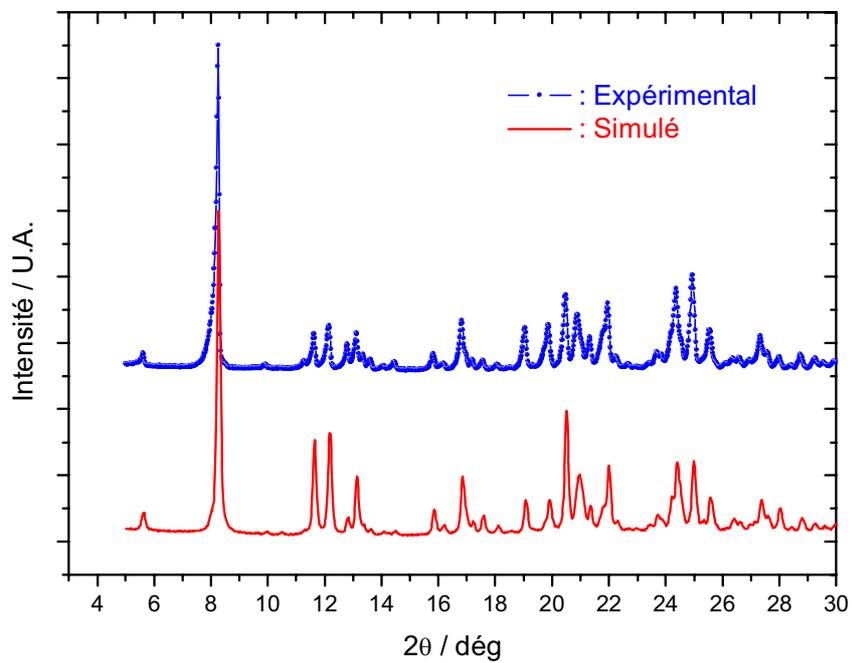


[Fe(PM-DiyA)₂(NCS)₂].CH₂Cl₂, chapitre III.2.1

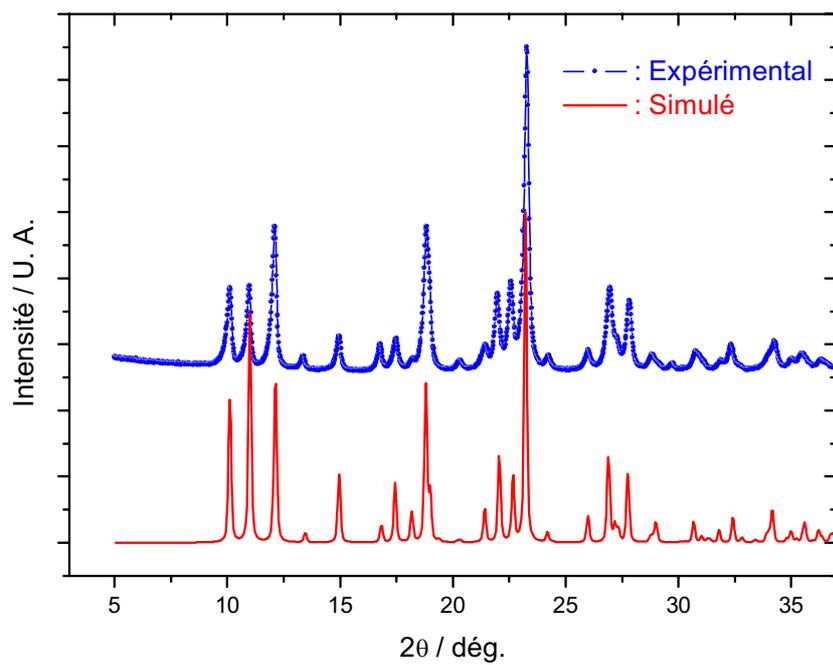


Ce diagramme révèle une différence entre les données expérimentales et le diagramme simulé à l'aide de la structure cristalline obtenue sur monocristaux. La similitude des échantillons de poudre et de monocristaux est donc dans ce cas remise en question. Il est important de noter, cependant, que la mesure de diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée longtemps après la résolution de la structure sur monocristaux. La structure cristalline de ce composé a donc été déterminée à nouveau. Ce travail n'a pas abouti car les cristaux semblent avoir évolué et perdu leur caractère monocristallin. Ces informations nous permettent d'émettre l'hypothèse d'une évolution chronologique de la structure de ce composé expliquant alors la différence entre le diagramme de poudre simulé et le diagramme expérimental effectué un long moment après.

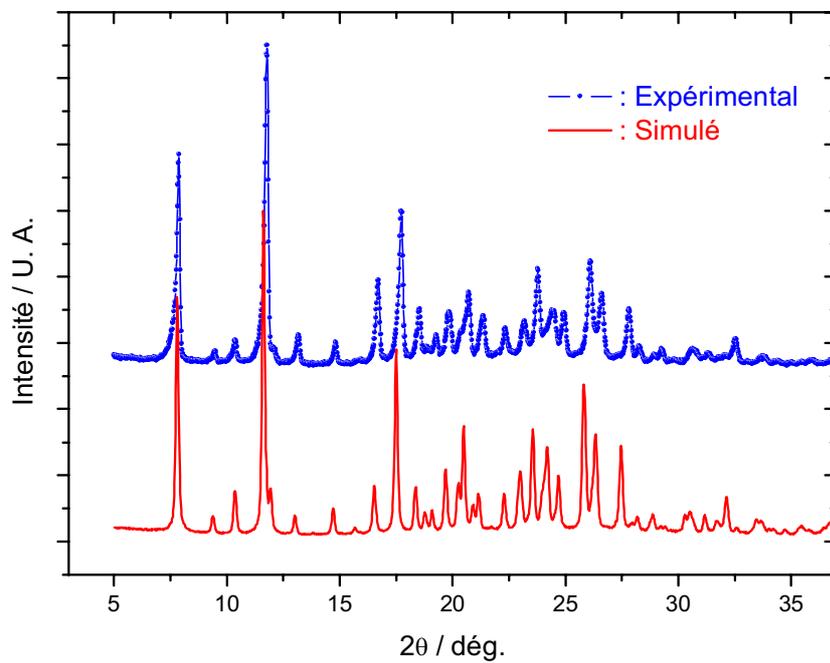
[Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂], 293 K, chapitre III.1



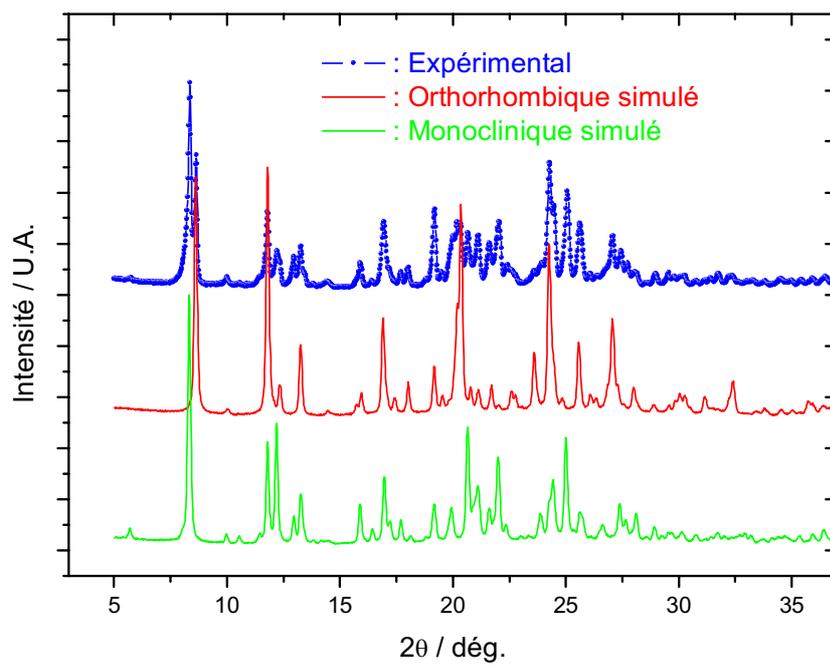
[Fe(phen)₂(NCS)₂], chapitre IV.2



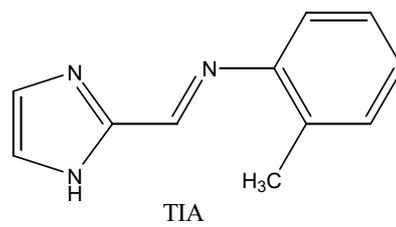
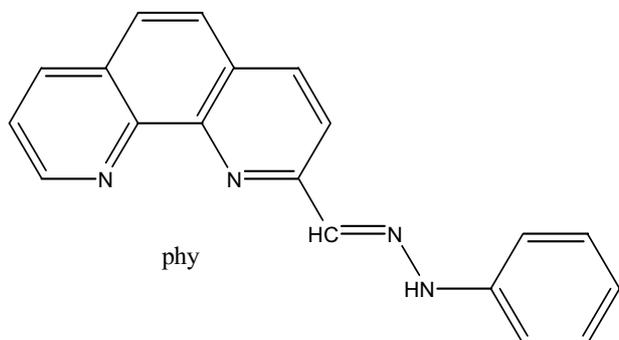
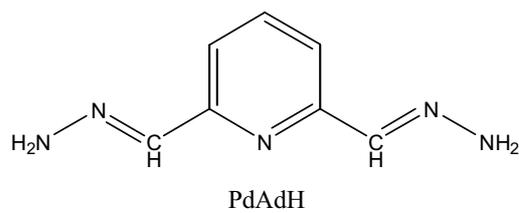
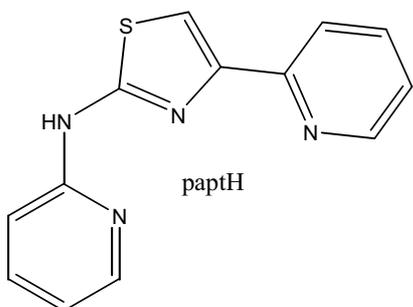
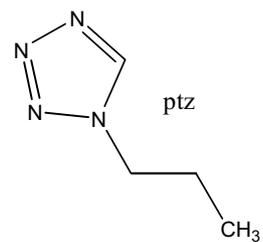
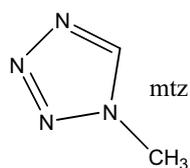
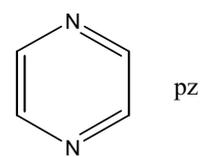
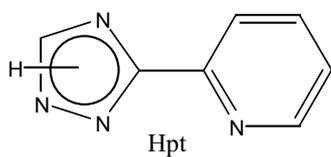
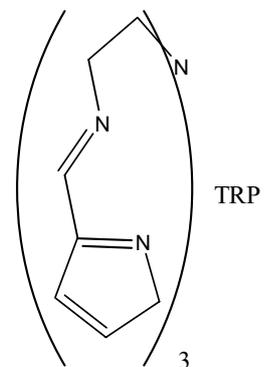
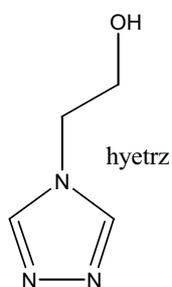
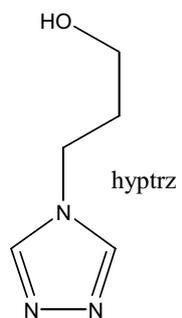
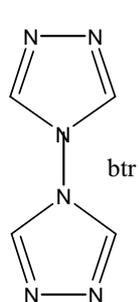
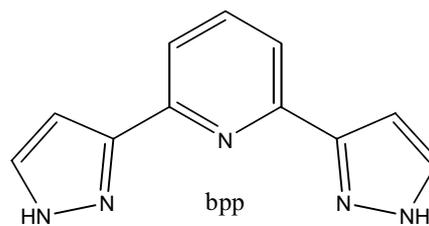
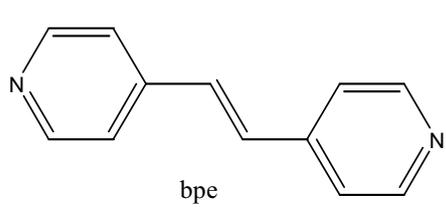
[Fe(PM-TeA)₂(NCS)₂], Chapitre III.1



[Fe(PM-TheA)₂(NCS)₂], Chapitre III.2.3



Le diagramme de poudre expérimental de ce complexe a été réalisé plusieurs mois après les premières mesures magnétiques. Clairement, la phase obtenue n'est plus pure. Le diffractogramme expérimental semble résulter de la superposition des diagrammes de poudre correspondant à chacune des deux formes du complexe. Il semble alors qu'une partie de ce composé ait relaxé dans la phase orthorhombique et que les deux formes coexistent dans cet échantillon de poudre.



Résumé

Le phénomène de transition de spin correspond au changement d'état de spin d'un ion de transition sous l'action d'une perturbation extérieure (T, P, B, hv). Dans certains complexes du Fe(II), par exemple, l'ion peut basculer de l'état haut spin paramagnétique (S=2) vers l'état bas spin diamagnétique (S=0).

Avant d'envisager des applications industrielles, il est nécessaire de bien comprendre et de maîtriser les différences de comportement magnétique de ces composés. C'est dans ce contexte que l'équipe des sciences moléculaires de l'ICMCB étudie depuis quelques années des complexes mononucléaires du Fe(II) aux caractéristiques magnétiques de transition de spin très variées.

Dans ce travail de thèse, les paramètres structuraux à l'origine des différences de comportement d'un complexe à l'autre sont identifiés. De plus, des corrélations directes entre propriétés magnétiques et les propriétés structurales des complexes de la série $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ sont mises en évidence.

Par ailleurs, pour la première fois, les structures cristallines de ces complexes dans des états métastables atteints par effet de trempe thermique ou par photo-excitation à très basse température ont été déterminées.

Mots clés : Transition de spin - Fer (II) - Propriétés structurales - Diffraction des rayons X - Haute Pression - Transition de phase - Etats métastables - Photo magnétisme.

Abstract

The spin transition phenomenon corresponds to the spin state modification of a transition metal ion under an external perturbation (T, P, B, hv). Some iron (II) complexes, for example, can change from the paramagnetic spin state (S = 2) to the diamagnetic low spin state (S = 0).

Before thinking to potential industrial applications, it is necessary to understand and control the differences of magnetic behaviour of such compounds. To this aim, the molecular science group of the ICMCB is studying, for a few years, mononuclear iron (II) complexes, which present very distinct spin transition magnetic features.

In this thesis, the structural parameters which govern the behaviour differences from one complex to the other are identified. Moreover, direct correlations between the magnetic features and the structural properties of the $[\text{FeL}(\text{NCS})_2]$ series of complexes are pointed out.

In addition, for the first time, the crystal structures of these complexes in metastable high spin states obtained by thermal trapping or by light irradiation at very low temperature have been determined.

Keywords : Spin transition - Iron (II) - Structural properties - X-ray diffraction - High Pressure - Phase transition - Metastable states - Photo magnetism.